



SKRIPSI – TK141581

**PURIFIKASI BIODIESEL DARI MINYAK DEDAK PADI
MENGUNAKAN DEEP EUTECTIC SOLVENT : PENGARUH
RASIO MOLAR KOLIN KLORIDA DAN ETILEN GLIKOL
TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL**

Oleh :

Harmidia Qurotul Aini

NRP. 2315 105 026

Raeza Praditya Heryantoro

NRP. 2315 105 027

Dosen Pembimbing :

Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D

NIP. 1978 07 16 2008 12 2002

Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl.Est

NIP. 1949 11 17 1976 12 1001

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2017



FINAL PROJECT – TK141581

**PURIFICATION OF BIODIESEL FROM RICE BRAN OIL USING
DEEP EUTETIC SOLVENT: THE EFFECT OF MOLAR RATIO
CHLORINE CHLORIDE AND ETHYLENE GLYCOL ON THE
PURITY AND YIELD BIODIESEL**

Students Name :

Harmidia Qurotul Aini

NRP. 2315 105 026

Raeza Praditya Heryantoro

NRP. 2315 105 027

Advisors :

Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D

NIP. 1978 07 16 2008 12 2002

Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl.Est

NIP. 1949 11 17 1976 12 1001

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

"PURIFIKASI BIODIESEL DARI MINYAK DEDAK PADI MENGGUNAKAN DEEP EUTECTIC SOLVENT : PENGARUH RASIO MOLAR KOLIN KLORIDA DAN ETILEN GLIKOL TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL"

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

Harmidia Qurotul Aini
Raeza Praditya Heryantoro

(2315 105 026)
(2315 105 027)

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D.
(Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, S.T., M.T.
(Pembimbing II)
3. Dr. Siti Machmudah, S.T., M.Eng.
(Penguji I)
4. Orchidea Rachmaniah, S.T., M.T.
(Penguji II)
5. Dr. Eva Oktavia Ningrum S.T., M.Sc.
(Penguji III)

[Handwritten signatures of the examiners over horizontal lines]



Surabaya, Juli 2017

PURIFIKASI BIODIESEL DARI MINYAK DEDAK PADI MENGUNAKAN DEEP EUTECTIC SOLVENT: PENGARUH RASIO MOLAR KOLIN KLORIDA DAN ETILEN GLIKOL TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL

Nama / NRP : 1. Harmidia Qurotul Aini (2315 105 026)
2. Raeza Praditya Heryantoro (2315 105 027)
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Dosen Pembimbing : 1. Siti Zullaikah, S.T, M.T, Ph.D
2. Prof.Dr.Ir.H.M.Rachimoellah, Dipl. EST

Abstrak

Proses purifikasi diperlukan dalam produksi biodiesel untuk memenuhi standar biodiesel. Purifikasi dilakukan menggunakan *deep eutectic solvent* (DES) untuk mengurangi *impurities* pada biodiesel. *Impurities* yang dihasilkan dari produksi biodiesel berbahan baku minyak dedak padi dengan metode subkritis antara lain: *glycerin*, *free fatty acid* (FFA) dan *unsaponifiable matter*. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh rasio molar senyawa pembentuk DES terhadap kandungan senyawa *fatty acid methyl ester* (FAME), FFA, oryzanol pada biodiesel dan mempelajari pengaruh rasio molar senyawa pembentuk DES terhadap *removal efficiency* senyawa FFA dan Oryzanol pada *biodiesel*.

DES dibuat dari campuran kolin klorida sebagai *Hydrogen Bond Acceptor* (HBA) dan etilen glikol sebagai *Hydrogen Bond Donor* (HBD) dengan rasio molar 1/1,5, 1/2, 1/2,5, 1/3, 1/4, dan 1/5. Minyak dedak padi yang digunakan dalam penelitian ini mengandung 48,31% FFA. Metode air-methanol subkritis digunakan untuk mengkonversi minyak dedak padi menjadi biodiesel dengan kondisi operasi: T = 200 °C, P = 40 bar, t = 3 jam, dan rasio bahan baku dedak padi/methanol/air 1:4:4 (gr/ml/ml). *Crude* biodiesel yang dihasilkan dengan metode ini mengandung 53,96% FAME, 8,21%±0,5 FFA dan 4,37%±0,2 oryzanol.

Hasil menunjukkan bahwa semakin besar rasio molar yang digunakan maka semakin kecil *removal efficiency* FFA dan oryzanol. *Removal efficiency* FFA dan oryzanol tertinggi didapatkan pada DES dengan rasio molar kolin klorida etilen glikol 1:2 dengan nilai *removal efficiency* FFA sebesar 36,72% dan *removal efficiency* oryzanol sebesar 29,51%. Sementara itu semakin besar rasio molar yang digunakan maka semakin kecil pula biodiesel recovery. Biodiesel recovery terbesar didapatkan pada DES dengan rasio molar kolin klorida etilen glikol 1:2 yaitu 89,90%.

Kata kunci: *Deep Eutectic Solvent*; purifikasi; Biodiesel; minyak dedak padi

PURIFICATION OF BIODIESEL FROM RICE BRAN OIL USING DEEP EUTETIC SOLVENT: THE EFFECT OF MOLAR RATIO CHOLINE CHLORIDE AND ETHYLENE GLYCOL ON THE PURITY AND YIELD BIODIESEL

Name / NRP : 1. Harmidia Qurotul Aini (2315 105 026)
2. Raeza Praditya Heryantoro (2315 105 027)
Department : Teknik Kimia FTI-ITS
Advisor : 1. Siti Zullaikah, S.T, M.T, Ph.D
2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST

Abstract

Purification is needed in biodiesel production to meet the biodiesel standard. This study purified biodiesel using deep eutectic solvent (DES) to reduce impurities in rice bran oil based biodiesel. The formed impurities in rice bran oil based biodiesel with subcritical method are: water, glyceron, Free Fatty Acid (FFA) and unsaponifiable matter.. The objectives of this work were to know the effect of ratio molar choline chloride/ethylene glycol on the content of Fatty Acid Methyl Ester (FAME), FFA, and Oryzanol. And to study the effect of molar ratio choline chloride/ethylene glycol on the removal efficiency of FFA and Oryzanol.

DES have been synthesized from choline chloride as Hydrogen Bond Acceptor (HBA) and ethylene glycol as Hydrogen Bond Donor (HBD) with molar ratio 1/1,5, 1/2, 1/2,5, 1/3, 1/4 and 1/5. Rice bran oil used in this work contains 48,31% FFA. Water-methanol subcritical method was employed to convert rice bran oil (RBO) into biodiesel under following operation conditions: T = 200 °C, P = 40 bar, t = 3 h and molar ratio of rice bran/methanol/water = 1:4:4 (gr/ml/ml). *crude* biodiesel obtained in this method contain 53,96% FAME, 8,21%±0,5 FFA and 4,37%±0,2 oryzanol.

The result shows that the higher molar ratio the smaller removal efficiency of FFA and oryzanol. The highest removal efficiency of FFA and oryzanol were obtained at DES with molar ratio choline chloride and ethylene glycol 1:2 with 36,72% removal efficiency of FFA and 29,51% removal efficiency of oryzanol. Meanwhile the higher molar ratio the smaller biodiesel recovery obtained. The highest biodiesel recovery was obtained at DES with molar ratio choline chloride and ethylene glycol 1:2 with 89,90% biodiesel recovery.

Keywords: deep eutectic solvent; purification; biodiesel; rice bran oil

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa karena berkat dan rahmat karunia-Nya sehingga skripsi ini dapat terselesaikan skripsi yang berjudul:

“PURIFIKASI BIODIESEL DARI MINYAK DEDAK PADI MENGGUNAKAN *DEEP EUTECTIC SOLVENT*: PENGARUH RASIO MOLAR KOLIN KLORIDA DAN ETILEN GLIKOL TERHADAP KEMURNIAN DAN YIELD BIODIESEL ”

Skripsi ini merupakan salah satu syarat untuk menyelesaikan studi strata satu (S1) di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Penulis berharap semoga skripsi ini dapat memenuhi harapan dan bermanfaat bagi pengembangan penelitian. Dalam kesempatan ini tidak lupa Penulis ucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada :

1. Bapak Juwari, S.T., M.T., M.Eng, selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl. EST selaku Kepala Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dan pembimbing 2.
3. Ibu Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D selaku dosen pembimbing 1 yang telah memberikan banyak masukan dan saran selama pengerjaan proposal skripsi ini.
4. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T, M.T. selaku Koordinator Tugas Akhir dan Skripsi Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
5. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
6. Seluruh Civitas Akademika Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan dukungan moril kepada penulis.
7. Orang tua serta saudara-saudara kami, atas doa, bimbingan, perhatian, serta kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.

8. Keluarga Besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, khususnya teman-teman di Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih belum sempurna, oleh karena itu kritik dan saran dari berbagai pihak sangat diharapkan demi perbaikan penelitian dan mutu penulisan selanjutnya. Terimakasih.

Surabaya, Juli 2017

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL

LEMBAR PENGESAHAN	i
ABSTRAK.....	ii
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR TABEL	ix
BAB I PENDAHULUAN	I-1
I.1 Latar Belakang	I-1
I.2 Perumusan Masalah	I-6
I.3 Tujuan Penelitian	I-7
I.4 Manfaat Penelitian	I-7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	II-1
II.1 Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi	II-1
II.2 Purifikasi Biodiesel.....	II-4
II.3 <i>Deep Eutectic Solvent</i>	II-7
II.3.1 Titik Beku (<i>Freezing Point</i>)	II-9
II.3.2 Densitas	II-10
II.3.3 Viskositas	II-10
II.3.4 Konduktivitas	II-11
II.4 Karakteristik DES dari Kolin Klorida dan Etilen Glikol.....	II-11
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	III-1
III.1 Bahan Baku Penelitian.....	III-1
III.2 Proses Ekstraksi Minyak Dedak padi	III-1
III.3 Proses Pembuatan Biodiesel.....	III-1
III.4 Proses Pembuatan <i>Deep Eutectic Solvent</i>	III-3
III.5 Tahap Pemurnian (<i>purification</i>)	III-4
III.6 Prosedur Analisa.....	III-4
III.6.1 Analisa Asam Lemak Bebas/FFA Biodiesel.....	III-4
III.6.2 Analisa Karakteristik DES	III-5

III.6.3 Analisa Oryzanol Biodiesel	III-6
III.6.4 Analisa Kandungan FAME Biodiesel.....	III-7
III.7 Diagram Alir Penelitian	III-7
III.7.1 Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet	III-7
III.7.2 Diagram Alir Pembuatan DES	III-8
III.7.3 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel	III-9
III.7.4 Diagram Alir Ekstraksi Biodiesel.....	III-10
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	IV-1
IV.1 Pembuatan Biodiesel Dari RBO.	IV-1
IV.2 Karakteristik DES.....	IV-3
IV.3 Pengaruh Rasio Molar DES Terhadap Kandungan FAME, FFA, γ –Oryzanol Pada Biodiesel.....	IV-5
BAB V KESIMPULAN	V-1
DAFTAR PUSTAKA	x
APPENDIKS A	
APPENDIKS B	

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Komposisi Crude Rice Bran Oil.....	II-2
Tabel II.2	Syarat Mutu Biodiesel SNI 7182 : 2015.....	II-5
Tabel II.3	Densitas campuran DES pada 25°C	II-10
Tabel II.4	Viskositas campuran DES pada 25°C	II-11
Tabel III.1	Data Ukuran Sampel dan Konsentrasi <i>Reagen</i> yang Digunakan	III-4
Tabel IV.1	komposisi metil ester pada <i>crude biodiesel</i>	IV-2
Tabel IV.2	Crude Biodiesel (CBD) hasil proses in-situ.....	IV-2
Table IV.3	Komposisi Molar Rasio DES.....	IV-3
Tabel IV.4	Komposisi FAME, FFA, dan γ -oryzanol pada product biodiesel.....	IV-11

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Produksi Biodiesel Dedak Padi dan Produk Sampingnya	II-3
Gambar II.2	Skematik diagram fasa <i>eutectic point</i> dari 2 komponen	II-7
Gambar II.3	Beberapa contoh HBD dan HBA yang bisa dikombinasikan agar membentuk DES	II-9
Gambar II.4	Interaksi antara <i>Hydrogen Bond Acceptor</i> (ChCl) dan Hydrogen Bond Donor (R-OH)	II-11
Gambar II.5	Ilustrasi dari jarak interatomic pada ethaline (ChCl+EG)	II-12
Gambar III.1	Skema Reaktor Hydrothermal	III-3
Gambar III.2	Proses pembuatan <i>rice bran oil</i> dengan metode ekstraksi	III-7
Gambar III.3	Tahap Pembuatan DES	III-8
Gambar III.4	Proses Pembuatan Crude Biodiesel Tanpa Katalis Dengan Air-Methanol Subkritis	III-9
Gambar III.5	Tahap Purifikasi Biodiesel	III-10
Gambar IV.1	Terjadi pengkristalan pada DES 1	IV-3
Gambar IV.2	Densitas pada tiap molar rasio	IV-4
Gambar IV.3	Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap kadar FAME (%) pada crude biodiesel dan biodiesel yang telah dipurifikasi biodiesel	IV-5
Gambar IV.4	Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap biodiesel recovery	IV-6
Gambar IV.5	Struktur bangun beberapa senyawa FAME dan FFA pada biodiesel	IV-7
Gambar IV.6	Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap FFA content	IV-8
Gambar IV.7	Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap removal efficiency FFA pada biodiesel	IV-8
Gambar IV.8	Hasil Uji <i>Thin Layer Chromatography</i> (TLC) pada γ -oryzanol standart, biodiesel, DES dan γ -oryzanol hasil ekstraksi	IV-9
Gambar IV.9	Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap konsentrasi γ -oryzanol	IV-10
Gambar IV.10	Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap removal efficiency γ -oryzanol pada biodiesel	IV-10

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Biodiesel merupakan pengganti bahan bakar diesel yang dihasilkan dari sintesa berbagai macam minyak tumbuhan atau minyak hewan. Ada beberapa keuntungan dalam penggunaan *biodiesel*, diantaranya *biodiesel* bersifat *biodegradable* dan terbarukan, memiliki efisiensi yang tinggi dalam pembakaran, memiliki kandungan sulfur dan aromatik yang rendah, serta memiliki nilai *cetane number* dan *flash point* yang lebih tinggi dari bahan bakar diesel dari fosil. *Biodiesel* adalah bahan bakar yang ramah lingkungan, selain itu pemanfaatan *biodiesel* dapat mengurangi kebutuhan bahan bakar minyak (Ma dan Hanna 1999; Mudge dan Pereira, 1999).

Kinerja *biodiesel* sebagai bahan bakar nabati (BBN) untuk mesin diesel tergantung pada kemurniannya. Adanya *Impurities* pada *biodiesel* akan menyebabkan kinerja mesin kurang efektif. Metanol dapat mengurangi viskositas, densitas dan *flash point*. Air dapat mengurangi panas pembakaran, menghidrolisis metil ester, penyumbatan *filter*, membentuk kristal es sehingga merusak tabung bahan bakar dan pompa *injector*. Sisa katalis dapat merusak *injector*, menyebabkan korosi di mesin, mengakibatkan *plugging* dan melemahnya mesin. Gliserol dapat menyebabkan deposit pada bagian bawah tangki bahan bakar, *fouling* pada injektor, emisi yang lebih tinggi dan masalah ketahanan mesin (Stojkovic dkk, 2014).

Oleh karena itu *biodiesel* yang dihasilkan perlu dipurifikasi sehingga sesuai dengan standar mutu yang telah ditetapkan seperti EN 14214, ASTM D6751, dan SNI 7182:2012. *Impurities* pada *biodiesel* yang dihasilkan tergantung pada bahan baku yang dan metode yang digunakan. Pada proses transesterifikasi yang menggunakan katalis, *impurities* yang dihasilkan antara lain *glycerol*, *catalyst*, *acyl glycerols*, *soap* dan *salts* (Berrios dan Skelton 2008; Atadashi dkk 2011). Katalis asam ataupun basa diperlukan untuk mempercepat reaksi. Namun kehadiran katalis basa menyebabkan terjadinya pembentukan sabun, *catalyst loss*, penurunan yield ester dan memberikan efek negatif terhadap ekonomi proses karena sulitnya pemisahan produk akhir (*biodiesel* and *glycerol*).

Penggunaan katalis asam pada reaksi transesterifikasi memiliki keuntungan seperti sensitivitas rendah terhadap kehadiran FFA (*free fatty acid*) yang tinggi pada bahan baku. Namun bila dibandingkan dengan proses katalis basa, proses katalis asam memerlukan waktu reaksi yang lebih lama, temperatur reaksi yang lebih tinggi dan rasio molar *alcohol:oil* yang lebih tinggi. Karena itu dikembangkan metode lainnya yaitu metode subkritis methanol tanpa katalis. Keuntungan dari proses ini adalah laju reaksi yang cepat, purifikasi produk lebih mudah,

tidak dibutuhkan pre-treatment dan dapat digunakan untuk bahan baku mentah (Stojkovic dkk, 2014).

Pada penelitian ini bahan baku yang digunakan adalah dedak padi yang mengandung FFA tinggi, oleh karena itu digunakan metode subkritis dimana bahan baku direaksikan dengan methanol pada kondisi subkritis tanpa katalis sehingga *impurities* yang dihasilkan antara lain : *glycerin*, FFA, dan *unsaponifiable matter*.

Beberapa metode purifikasi untuk memisahkan *impurities* dari *crude biodiesel* telah banyak dikembangkan. Sampai saat ini, metode *wet washing* dan *dry washing* adalah metode purifikasi yang paling umum. Namun beberapa metode sebelumnya mengindikasikan masih banyak kekurangan dalam menjalankan proses pemurnian *biodiesel* sehingga dikembangkan metode-metode purifikasi yang baru. Salah satunya adalah *Ionic Liquid* (ILs) sebagai *green solvent*.

Dalam beberapa tahun terakhir *Ionic Liquids* (ILs) dengan banyak keuntungan telah menarik perhatian lebih untuk digunakan dalam berbagai aplikasi seperti dibidang *catalysis*, *electrochemistry*, *material chemistry* dan aplikasi lainnya untuk *pre-treatment* biomass. Selain itu ILs bisa di *recycle* karena memiliki tekanan uap yang rendah dan titik didih yang tinggi sehingga menjadikan ILs sebagai solvent yang ramah lingkungan. Namun masih terdapat tantangan untuk aplikasi skala besar *Ionic Liquids* dalam industri, yaitu sifatnya yang beracun, sulit untuk terbiodegradasi, proses sintesis yang rumit dan bahan baku kimia yang mahal (Hou dkk 2008). Selain itu, proses sintesis yang tidak ramah lingkungan karena memerlukan sejumlah besar garam dan solvent untuk melengkapi pertukaran anion juga menjadi salah satu kendala. Oleh karena itu, untuk mengatasi keterbatasan ILs dikembangkan sebuah solvent baru yang dinamakan *Deep Eutectic Solvent* (DES).

DES (*Deep Eutectic Solvents*) adalah pelarut yang terdiri dari dua komponen (garam amonium kuarterner dengan *hydrogen bond donor*) yang dicampur bersama-sama dalam rasio yang tepat sehingga titik *eutectic* dapat tercapai. DES memiliki sifat yang hampir sama dengan ILs, terutama potensi mereka sebagai pelarut yang dapat disesuaikan untuk jenis bahan kimia tertentu (Nkuku dan LeSuer , 2007).

DES dianggap sebagai kandidat yang potensial untuk menggantikan ILs karena memiliki properti *physico-chemical* yang hampir sama dengan ILs, terutama tekanan uap yang bisa diabaikan dimana karakteristiknya adalah tidak mudah menguap (*non-volatile*). DES memiliki beberapa keunggulan dibandingkan ILs tradisional, antara lain: proses sintesis lebih sederhana karena bahan-bahan bisa dicampur dengan mudah, bisa digunakan tanpa perlukannya pemurnian lanjut yang menunjukkan bahwa masing-masing komponen memiliki

kemurnian yang tinggi, lebih ekonomis karena biaya bahan baku yang murah, dianggap memiliki *biocompatibility* yang bagus karena berasal dari senyawa organik seperti ChCl dan urea (Jhong dkk, 2009). Selain itu, DES tidak beracun, tidak memiliki reaktivitas dengan air, dan yang paling penting adalah *biodegradable* (Abbot dkk 2004). Karena memiliki keuntungan dan potensi mereka sebagai pelarut ramah lingkungan, DES menjadi media pembelajaran secara komprehensif di berbagai bidang penelitian sebagai media reaksi organik dan anorganik dalam pemisahan. Meskipun DES dianggap sebagai alternatif potensial dari ILs dalam berbagai macam aplikasi, DES tidak bisa dianggap sebagai ILs karena DES tidak sepenuhnya terbentuk dari senyawa *ionic* seperti ILs, melainkan bisa saja terbentuk dari senyawa *non-ionic*.

DES pertama kali dijelaskan oleh Abott dkk untuk campuran *choline chloride* (ChCl) dan urea dengan rasio molar 1:2. Titik leleh ChCl dan urea adalah 302°C dan 133°C, namun ketika dicampur 1:2 ChCl/urea titik leleh campuran turun menjadi 12°C (Abott, 2004).

Diantara kebanyakan DES, ChCl adalah senyawa yang paling sering digunakan sebagai garam ammonium karena harganya yang murah, mirip dengan vitamin B, *biodegradable* dan merupakan garam yang tidak beracun sehingga membuat ChCl cocok digunakan pada berbagai aplikasi. Sedangkan urea, *ethylene glycol*, dan gliserol adalah HBD yang paling banyak digunakan karena harganya yang murah dan mudah menyatu (Tang dan Row, 2013).

Sama halnya seperti ILs, DES merupakan pelarut yang bisa didesain dengan kombinasi yang tepat dari garam ammonium kuartener dan HBD yang berbeda. Karakteristik dari DES sendiri sangat mempengaruhi proses ekstraksi nantinya, perbedaan komposisi rasio molar dari garam dan *hydrogen bond donor* (HBD) dapat mempengaruhi karakteristik dari tiap molar ratio DES. Karena aplikasinya yang menjanjikan, banyak penelitian yang dilakukan untuk menganalisa karakteristik DES. Shahbaz dkk (2011) menganalisa *freezing point* dari tiap sintesis DES yang akan digunakan, untuk memastikan nilai *freezing point* berada dibawah temperatur lingkungan sesuai dengan sifat umum dari DES, dimana karakteristik DES pada umumnya yaitu DES memiliki titik lebur yang lebih rendah dibandingkan dengan titik lebur komponen pembentuknya. Umumnya pada campuran DES terjadi penurunan titik beku yang besar dan membentuk fasa liquid dibawah temperatur 150 °C (Zhang dkk 2012).

Pada penelitian Wagle dkk (2016) didapatkan bahwa pada kondisi DES dengan rasio molar 1:1 ChCl dan urea sebagai HBD membentuk padatan seperti lilin, sehingga DES tidak dapat digunakan pada proses purifikasi. Menurut Wagle dkk (2016) hal ini terjadi karena campuran tersebut sebenarnya berada pada keadaan *supercooled*. Niawanti dkk, (2017) juga mendapatkan bahwa DES dengan rasio molar 1:1 ChCl dan *ethylene glycol* sebagai HBD membentuk padatan. Selain itu dilakukan uji kelarutan DES terhadap 4 senyawa yaitu air,

methanol, N-Hexane, dan aseton, dimana hasilnya menunjukkan jika DES *miscible* pada air dan metanol, sedangkan pada n-hexane dan aseton menunjukkan adanya lapisan DES dan n-hexane atau aseton. Kondisi ini bertahan walaupun dilakukan dengan pengadukan dan waktu yang lama. Hal ini menguatkan pernyataan Zhang dkk (2012) dimana DES dapat digunakan untuk pemisahan *biodiesel* dari FFA, *unreacted oil*, dan *unsaponifiable matter*. Hal ini juga menjelaskan sifat DES yang hanya dapat melarutkan senyawa yang memiliki gugus hidroksil (OH^-).

DES pada umumnya digunakan sebagai pelarut dalam proses ekstraksi. Pada penelitian ini lebih mempelajari penggunaan DES untuk proses ekstraksi *impurities* yang ada pada *biodiesel* dengan variable rasio molar komposisi garam kwater dengan HBD. *Biodiesel* sebagai alternatif bahan bakar banyak menarik perhatian beberapa tahun terakhir. Namun salah satu kekurangannya adalah sulitnya proses purifikasi produk *biodiesel*. Gliserin merupakan salah satu komponen penting dalam mempengaruhi kualitas *biodiesel*.

Mjalli dkk (2011) menggunakan ChCl dan *glycerine* sebagai komponen pembentuk DES untuk memisahkan kandungan *glycerine* yang ada pada *biodiesel* dari *palm oil*. Penelitian ini juga mempelajari pengaruh rasio DES: *biodiesel* dan komposisi DES terhadap efisiensi proses pemisahan dengan menggunakan perbedaan rasio molar pembentukan DES ChCl :gliserin (1:1, 1:1.25, 1:1.5, 1:2, 1:3) dan perbedaan rasio molar saat ekstraksi *biodiesel* 1:1, 1:1.5, 1:2. Penelitian menunjukkan bahwa hasil yang paling optimum adalah pada rasio DES: *biodiesel* 1:1 dan komposisi molar DES 1:1 (ChCl /gliserin). Setelah purifikasi, 51.25% total *glycerine* yang ada pada *biodiesel* dapat dipisahkan dari *biodiesel* sehingga kandungan gliserin *biodiesel* memenuhi standar spesifikasi *biodiesel*.

Abbott dkk (2007) menunjukkan bahwa DES berbasis gliserol adalah media ekstraksi yang efisien untuk gliserol dari *biodiesel* dari bahan baku *rapeseed* dan minyak kedelai. Digunakan *deep eutectic solvent* (DES) yang merupakan campuran dari garam amonia kuarterner dengan molekul HBD, yaitu gliserol. Perbandingan mol adalah 1:1 dan 1:2 untuk HBD:garam. Campuran komponen akan memiliki afinitas yang kuat antar kedua komponen karena terbentuknya ikatan interaksi hidrogen yang kuat. Afinitas yang tinggi dari garam terhadap gliserol mengakibatkan campuran mampu mengekstrak gliserol. Afinitas yang tinggi dari cairan ionik untuk alkohol juga mengakibatkan methanol berlebih dapat di ekstrak dari lapisan *biodiesel*.

Berbeda dengan Abbot, Shahbaz dkk (2011) melakukan penelitian yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh jenis DES dan komposisi rasio molarnya dalam penghilangan gliserol pada *biodiesel* dari kelapa sawit. Dengan menggunakan garam *methyl triphenyl*

phosphonium bromide dan *glycerol*, *ethylene glycol*, dan *triethylene glycol* sebagai HBD. Pembuatan larutan DES dengan rasio molar garam terhadap HBD *glycerol* 1:2, 1:3, 1:4 dan 1:3, 1:4, 1:5 rasio molar garam terhadap HBD *ethylene glycol* dan *triethylene glycol*. Dilakukan proses ekstraksi liquid-liquid dengan *biodiesel* dengan 6 rasio molar DES:*biodiesel* yang berbeda, yaitu 0,75:1, 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1 dan 3:1. Dari penelitian ini diketahui bahwa gliserol sebagai HBD tidak dapat menurunkan kandungan trigliserida (TG), digliserida (DG) dan monogliserida (MG) dalam *crude rice bran oil* (RBO). Sementara *ethylene glycol* dan *triethylene glycol* berhasil menurunkan kandungan TG, DG dan MG. Total gliserol berhasil diturunkan hingga memenuhi standar ASTM. Rasio molar terbaik untuk menurunkan kandungan total gliserol adalah pada perbandingan 3:1 DES/*biodiesel*.

Pada umumnya pembuatan *biodiesel* melalui proses transesterifikasi memerlukan katalis dan residu katalis harus dihilangkan dengan proses purifikasi. Pada tahun yang sama, Shahbaz dkk (2011) kembali melakukan penelitian menggunakan 9 jenis DES dengan ChCl dan *methyl triphenyl phosphonium bromide* sebagai garam untuk menghilangkan residu katalis KOH dari *crude biodiesel*. Pada penelitian tersebut didapatkan bahwa kenaikan rasio molar dan fraksi mol HBD pada DES (kecuali DES dengan HBD 2,2,2-trifluoroasetamida) meningkatkan removal efficiency KOH pada *biodiesel*. Rata-rata removal efficiency KOH oleh ChCl dan *methyl triphenyl phosphonium bromide* adalah 98,59% dan 97,57%.

Pada riset yang telah dilakukan diatas menjelaskan molar ratio pembentukan DES sangat berpengaruh pada proses ekstraksi *biodiesel*, dengan fungsi utama DES yaitu mengekstrak kandungan *impurities* free gliserol, MG, TG, DG, total gliserol. Dengan demikian DES dapat digunakan sebagai media purifikasi *biodiesel* dari kandungan *impurities*-nya.

Saat ini sudah banyak tersedia bahan baku pembuatan *biodiesel* yang bersifat *renewable*, peraturan pemerintah yang melarang untuk memanfaatkan bahan pangan menjadi bahan baku *biodiesel* juga mendorong para peneliti untuk memilah bahan baku *renewable* yang ada disekitar. Untuk menurunkan biaya pembuatan *biodiesel*, banyak peneliti yang tertarik untuk menggunakan bahan baku non pangan seperti *rice bran oil* (RBO) (Boulifi dkk, 2013; Zulaikha dkk, 2005). Padi merupakan salah satu komoditas pangan utama di Indonesia. Dedak padi adalah produk samping utama dari proses penggilingan padi dan mengandung 10-26% RBO. Kandungan minyak dari dedak padi sebesar 15-20%, dengan kadar *free fatty acid* (FFA) sebesar 44,56% (Lai dkk, 2013; Nasir dkk, 2009).

Pada penelitian ini direaksikan bahan baku RBO dan metanol pada kondisi subkritis air-metanol tanpa katalis. Beberapa penelitian berbasis teknologi subkritis telah banyak dilakukan.

Pourali dkk (2009) mengambil kandungan minyak dari dedak padi menggunakan metode air subkritis. Pada proses methanol subkritis *biodiesel* tanpa katalis, Zullaikah dan Rahkadima (2015) mendapatkan kondisi operasi terbaik pada temperatur 200°C dan tekanan 40 bar, dengan perbandingan dedak padi/air/methanol 1:2:6 (gr/ml/ml) dan menghasilkan yield *biodiesel* 65,21% dan kemurnian *biodiesel* sebesar 73,53%.

Kebanyakan dari penelitian sebelumnya melakukan purifikasi *biodiesel* dengan tujuan untuk memisahkan gliserol, sabun, FFA dan trigliserida sisa dengan bahan baku yang memiliki kandungan trigliserida tinggi dan FFA rendah. Sementara itu, pengolahan *crude* RBO lebih sulit dibandingkan minyak nabati lainnya karena kandungan asam lemak bebasnya yang tinggi, warnanya yang gelap serta perbedaan dalam komposisi senyawa minornya (Van Hoed dkk, 2006). Purifikasi *crude biodiesel* dari bahan baku RBO yang mengandung FFA tinggi masih jarang dilaporkan. Niawanti dkk (2017) mengawali proses purifikasi *rice bran oil* menggunakan DES dari *choline chloride* dan *ethylene glycol* sebagai HBD dengan perbandingan molar ratio (ChCl:Ethylene glycol) 1:2 berhasil meningkatkan kadar FAME dan menurunkan kadar FFA pada *biodiesel*. Hasil terbaik dari penelitian tersebut yaitu dengan molar ratio *Biodiesel*:DES 1:8 dengan temperatur ekstraksi 60°C dan lama ekstraksi 240 menit. Namun pada penelitian tersebut ditemukan nilai TG yang masih tinggi pada beberapa variable penelitian, sehingga tidak sesuai syarat dari standard *biodiesel* yang sudah ada yaitu 0.2 % wt.

I.2 Perumusan Masalah

Purifikasi *biodiesel* tergantung jenis impurities yang dihasilkan. Impurities yang dihasilkan dari *biodiesel* yang menggunakan bahan baku dedak padi dengan metode air-methanol subkritis tanpa katalis adalah: *glycerin*, *free fatty acid* (FFA), dan *unsaponifiable matter*. Sehingga proses purifikasi perlu dilakukan agar memenuhi standar *biodiesel* menggunakan metode ekstraksi cair-cair dengan pelarut DES. DES yang digunakan terbentuk dari *choline chloride* sebagai *hydrogen bond acceptor* (HBA) dan *ethylene glycol* sebagai *hydrogen bond donor* (HBD). Untuk mengetahui pengaruh rasio molar senyawa pembentuk DES terhadap kemurnian *biodiesel* dan yield-nya, maka rasio molar pembentukan DES dijadikan studi utama pada penelitian ini.

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mempelajari pengaruh rasio molar senyawa pembentuk DES terhadap kandungan senyawa FAME, FFA dan oryzanol pada *biodiesel*.
2. Mempelajari pengaruh rasio molar senyawa pembentuk DES terhadap *removal efficiency* senyawa FFA dan oryzanol pada *biodiesel*

I.4 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini untuk mengetahui pengaruh pelarut DES terhadap pemurnian *Biodiesel* dari dedak padi, yang nantinya diharapkan setelah dilakukan penelitian ini membuka peluang untuk mengkomersilkan pelarut DES sebagai metode purifikasi *biodiesel* di industri. Dan juga diharapkan adanya penelitian lanjut pada purifikasi *biodiesel* dengan bahan baku lainnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi

Rice bran oil (RBO) merupakan salah satu minyak bergizi karena komposisi asam lemak yang menguntungkan dan kombinasi unik senyawa alami aktif biologis dan senyawa antioksidan. Namun crude RBO mentah sulit diolah karena kandungan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi, *unsaponifiable matter* dan warna yang gelap (Zullaikah dkk, 2005). Sehingga untuk dijadikan *edible oil*, minyak dedak padi mentah harus melalui beberapa tahap pemurnian, baik pemurnian secara fisika maupun kimia.

RBO adalah kandidat yang potensial sebagai bahan baku yang murah untuk pembuatan *biodiesel*. RBO kaya akan sumber γ -oryzanol, *tocols*, *phytosterols* dan *wax esters*. Proses alkoholisis RBO yang diikuti dengan distilasi *fatty acid ester* (*biodiesel*) dapat memisahkan senyawa berharga pada residu fraksi lipid. Senyawa ini memiliki banyak keuntungan dalam efek biologis dan memiliki aplikasi yang luas pada bidang kesehatan, farmasi, makanan dan industri kosmetik. Proses purifikasi dan isolasi dari senyawa-senyawa tersebut tidak hanya menghasilkan produk samping dengan potensi komersil namun juga menurunkan limbah yang akan dihasilkan oleh *biodiesel* sehingga membuat produksi *biodiesel* lebih ramah lingkungan. Diantara minyak nonkonvensional, minyak dedak padi termasuk lebih baik dalam hal ketersediaan dan biaya.

Dedak padi kaya akan minyak, protein, *starch*, serat, mineral, vitamin B, *phytin*, *phosphatides*, dan lilin. Pemanfaatan dedak padi pada saat ini terbatas hanya untuk makanan ternak dan bahan bakar boiler, hal ini dikarenakan kandungan *Free Fatty Acid* (FFA) yang cukup tinggi. Dedak padi memiliki kandungan FFA tinggi karena terdapat enzim lipase. Lipase merupakan enzim yang menghidrolisis trigliserida (TG). Reaksi hidrolisis menyebabkan putusnya beberapa asam lemak dari minyak, sehingga menghasilkan FFA dan gliserol. FFA dalam konsentrasi tinggi dapat menyebabkan bau tengik serta dapat mengakibatkan turunnya rendemen.

Selain itu, cara dan lama penyimpanan dedak padi juga akan menyebabkan tingginya kadar FFA pada dedak padi. Dedak padi mentah yang dibiarkan pada suhu kamar selama 10-12 minggu dapat dipastikan 75-80% lemaknya berupa FFA yang sangat mudah tengik (Zullaikah dkk, 2005). Maka agar kadar FFA pada dedak padi tidak semakin meningkat diperlukan teknologi penyimpanan yang tepat. Dedak padi disaring untuk memisahkan kotoran yang terikut di dalam dedak padi setelah itu disimpan pada suhu 5 °C untuk menjaga kandungan FFA

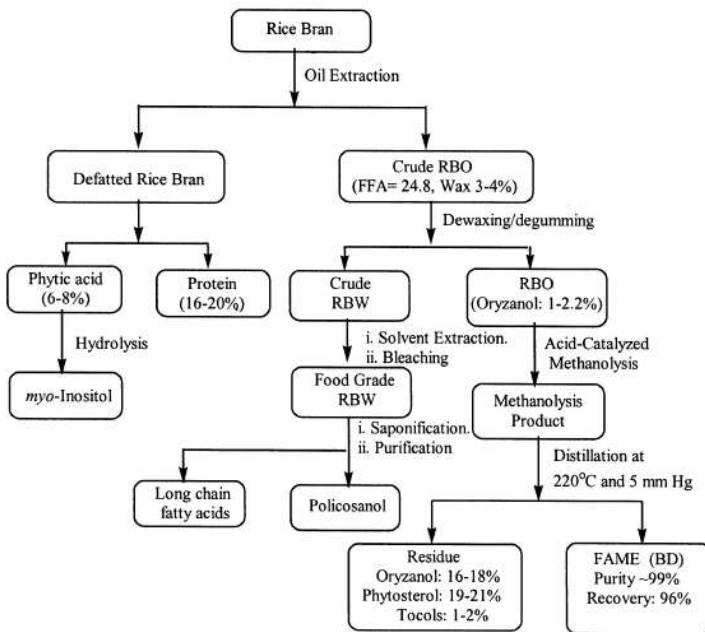
(Zullaikah dkk, 2005). Kandungan FFA dari RBO terdapat sekitar 4-70% dari kandungan minyak total. RBO sangat kaya akan mikronutrien (*unsaponifiable matter*) yaitu sekitar 4-6% dari minyak (De Deckere dan Korver, 1996; Van Hoed dkk, 2006; Zullaikah dkk, 2005). Komposisi minyak yang terkandung dalam dedak padi dapat dilihat pada tabel II.1.

Tabel II.1 Komposisi crude rice bran oil (Jud dan Vali, 2005)

Component	Composition %
<i>I Saponifiable lipids</i>	90-96
1 Neutral lipids	80-85
i) Triglycerides	66-77
ii) Diglycerides	2.4-3.6
iii) Monoglycerides	4.7-6.2
iv) Free fatty acids	2-4
v) Waxes	3-4
2 Polar lipids	
vi) Glycolipids	5.4-6.7
vii) Phospholipids	3.6-4.8
<i>II Unsaponifiable lipids</i>	4.2
i) 4-Desmethyl sterols ^b	1.8
ii) 4-Monomethyl sterols	0.4
iii) 4,4'-Dimethylsterols	1.2
iv) Hydrocarbons	0.8
v) Tocopherols	0.04
vi) Tocotrienols	0.07

Studi perbandingan antara dua bahan baku pembuatan *biodiesel* yang berbeda yaitu *soybean oil* dan RBO telah dilakukan oleh Rachmaniah (2005). Kedua bahan baku direaksikan dengan metanol pada suhu 70 ± 2 °C dengan menggunakan 10% HCl sebagai katalis. *Soybean oil* yang mengandung ~99%-berat TG ketika direaksikan menggunakan katalis asam menunjukkan bahwa konversi FAME tidak dapat mencapai >65% setelah 45 jam reaksi. Sedangkan pada transesterifikasi RBO (~60%berat FFA) diperoleh konversi FAME tinggi >90% dengan 6 jam waktu reaksi. Sedangkan trigliserida menurun dari 30% menjadi menjadi 0% setelah proses metanolisis. Hasil tersebut menunjukkan bahwa katalis asam lebih sesuai untuk *low grade high fatty acid* seperti RBO. Kelarutan trigliserida (TG) meningkat seiring peningkatan kandungan asam lemak dalam minyak (Özgül dkk, 1993). Peningkatan kandungan asam lemak dalam *crude* RBO akan disertai peningkatan kelarutan TG dan peningkatan konversi metil ester (ME). Akibatnya semua asam lemak, sebagian gliserida, dan TG yang terlarut dalam fase metanol terkonversi menjadi FAME. Sedangkan Marchetti dan Errazu (2008) menggunakan bahan baku

campuran *oleic acid* dan *sunflower oil* dengan kandungan FFA 10,68%, dihasilkan bahwa TG terkonversi sebesar 30% setelah 4 jam waktu reaksi. Kondisi operasi pada suhu 45 °C dengan rasio molar minyak/metanol sebesar 1/6 dan katalis asam sulfat 2,2%. Secara konvensional, produksi *biodiesel* adalah dengan transesterifikasi minyak atau lemak dengan alkohol menggunakan asam, basa atau lipase sebagai katalis. Secara teori tiga mol dibutuhkan untuk mengkonversi 1 mol minyak (100% triacylglyceride) menjadi 3 mol FAME dan 1 mol gliserol. Berikut adalah bagan komposisi minyak dedak padi hingga menjadi *biodiesel* beserta produk sampingnya.



Gambar II.1 Produksi *biodiesel* dedak padi dan produk sampingnya

Karena RBO memiliki kandungan FFA yang tinggi, maka metode pembuatan *biodiesel* secara konvensional menggunakan katalis basa tidak sesuai. Hal ini disebabkan karena basa akan bereaksi dengan FFA membentuk sabun sehingga yield *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) akan semakin rendah dan proses purifikasi akan menjadi semakin sulit. Berbagai metode untuk produksi *biodiesel* dari minyak RBO yang banyak dikembangkan. Zullaikah dkk (2005) mengembangkan metode *two-step acid catalyzed methanolysis* untuk menghasilkan FAME dibawah kondisi atmosferik dari *dewaxed/degummed* RBO dengan kandungan FFA yang tinggi (>76%). Tahap pertama dilakukan pada suhu 60 °C selama 2 jam, dihasilkan *biodiesel* dengan

kadar FAME 55–90% FAME. Lebih dari 98% FFA dan 35% TG bereaksi dalam 2 jam. Kemudian reaksi dilanjutkan pada tahap kedua pada suhu 100 °C dan kondisi vakum (40 mmHg). Melalui reaksi *two-step methanolysis*, lebih dari 98% FAME dihasilkan pada produk akhir. Total waktu reaksi dapat dikurangi hingga kurang dari 3 jam. Meskipun kandungan FFA pada bahan dan metode berbeda, didapatkan hasil bahwa kedua metode bisa mengkonversi lebih dari 98% FFA dan Triglicerida (TG) menjadi FAME dibawah kondisi optimum.

Setiyo dkk (2011) menggunakan metode *in situ* untuk produksi *biodiesel* dari dedak padi dengan tujuan menurunkan biaya produksi karena ekstraksi minyak dan konversi menjadi FAME terjadi secara simultan. Metode ini menunjukkan esterifikasi FFA yang efisien namun transesterifikasi trigliserida masih rendah. Metode *in situ* dengan *supercritical methanol* juga telah dilakukan Kasim dkk (2011), namun hasil yang didapat masih kurang memuaskan karena konversi yang rendah yaitu sebesar 51.3%.

Metode lainnya yaitu metode produksi *biodiesel* secara *in situ* dengan menggunakan *subcritical water-methanol*. Metode ini telah telah digunakan secara luas untuk ekstraksi senyawa organik. Salah satu keuntungan dari metode ini adalah metode ini dapat dilakukan tanpa menggunakan katalis asam maupun basa sehingga lebih ekonomis dan ramah lingkungan. Selain itu, air subkritik dapat menghidrolisis karbohidrat kompleks menjadi gula terlarut yang bisa digunakan sebagai media tumbuh kembang *yeast*, bahan baku untuk produksi bioethanol, dan aplikasi industri lainnya.

Zullaikah dkk (2017) telah melakukan penelitian produksi *biodiesel* dari minyak dedak padi secara *in situ* menggunakan metode air-methanol subkritik. Kondisi yang digunakan adalah tekanan 40 bar dengan variasi tipe gas penekan (nitrogen dan CO₂), waktu, temperatur dan komposisi methanol yang digunakan. Dari penelitian tersebut didapatkan hasil bahwa kondisi yang paling optimum diperoleh saat temperatur 200 °C, tekanan 40 bar dengan gas penekan CO₂, waktu reaksi 3 jam, dan komposisi methanol 43,8% berat. Saat kondisi optimum, 100% minyak dapat direcovery dan yield FAME dapat dicapai hingga 67,4%.

II.2 Purifikasi Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif untuk mesin diesel yang dihasilkan dengan proses kimia yaitu mereaksikan minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol seperti metanol. Reaksi akan menghasilkan senyawa kimia baru yang disebut metil ester. Metil ester inilah yang dikenal sebagai *biodiesel* (Van Gerpen, 2005). *Biodiesel* yang dipasarkan di Indonesia harus memenuhi standar nasional Indonesia (SNI) untuk produk *biodiesel*. Oleh

karena itu diperlukan tahap purifikasi agar *biodiesel* yang dihasilkan memenuhi standar. Berikut merupakan standar nasional *biodiesel* yang harus dipenuhi agar layak dipasarkan.

Tabel II.2 Syarat Mutu *Biodiesel* SNI 7182 : 2015 (SNI)

No	Parameter Uji	Satuan, min/maks	Persyaratan
1	Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850 -890
2	Viskositas Kinematik pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3 - 6,0
3	Angka setana	Min	51
4	Titik nyala (mangkuk tertutup)	°C, min	100
5	Titik kabut	°C, maks	18
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		nomor 1
7	Residu karbon	% -massa, maks	
	- dalam per contoh asli, atau		0,05
	- dalam 10% ampas distilasi		0,3
8	Air dan sedimen	% -vol, maks	0,05
9	Temperatur distilasi 90%	°C, maks	360

Tabel II.2 (Lanjutan)

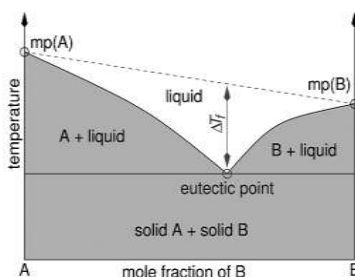
No	Parameter Uji	Satuan, min/maks	Persyaratan
10	Abu tersulfatkan	% -massa, maks	0,02
11	Belerang	mg/kg, maks	50
12	Fosfor	mg/kg, maks	4
13	Angka asam	mg-KOH/g, maks	0,5
14	Gliserol bebas	% -massa, maks	0,02
15	Gliserol total	% -massa, maks	0,24
16	Kadar ester metil	% -massa, min	96,5
17	Angka iodium	% -massa(g-I ₂ /100g), maks	115
18	Kestabilan oksidasi	Menit	
	- Periode induksi metode rancimat, atau		480
	- Periode induksi metode petro oks		36
19	Monogliserida	% -massa, maks	0,8

Purifikasi *biodiesel* telah dilakukan dengan berbagai cara dan metode serta terus dikembangkan untuk menghasilkan *biodiesel* dengan kualitas terbaik. Metode purifikasi yang pernah dilakukan diantaranya pencucian basah (*wet washing*), pencucian kering (*dry washing*) dan purifikasi dengan membran (*membrane purification*). Namun masing-masing metode masih memiliki kekurangan yang harus diatasi. Seperti *wet washing* yang membutuhkan air dalam jumlah besar, membutuhkan *deionized water*, memungkinkan terbentuknya FFA melalui hidrolisis ester dengan kehadiran air, membutuhkan pengeringan produk untuk menghilangkan air sehingga meningkatkan biaya, terbentuknya emulsi karena kehadiran sabun yang dapat menurunkan yield *biodiesel*, tidak efisien secara waktu karena membutuhkan pencucian berulang kali, pemisahan *biodiesel*/air dan pengeringan *biodiesel* menghasilkan limbah cair yang besar dan membutuhkan tangki pencuci dan tangki *settling* yang membutuhkan area besar. Sedangkan kekurangan untuk purifikasi dengan *dry washing* adalah *biodiesel* yang dimurnikan mungkin tidak memenuhi spesifikasi standar *biodiesel*. Sementara kekurangan dari metode purifikasi dengan membran adalah membran organik yang digunakan umumnya kurang stabil dan mudah rusak karena pelarut organik serta belum diaplikasikan pada industri skala besar (Atadashi dkk, 2011; Stojkovic dkk, 2014).

Untuk mengatasi kekurangan tersebut maka dikembangkan suatu pelarut yang bisa digunakan sebagai solvent dalam proses purifikasi yaitu *Ionic Liquid* (ILs). *Ionic liquid* sering juga disebut “*green solvent*” memiliki potensi untuk menggantikan pelarut organik yang berbahaya dan mencemari lingkungan. *Ionic liquid* bisa melarutkan berbagai macam material organik, inorganik dan *organometallic*. *Ionic liquid* memiliki tekanan uap yang sangat rendah yang membuatnya tidak mudah terbakar dan aman diaplikasikan pada industri. Proses sintesis ILs biasanya terdiri dari banyak langkah, menggunakan beberapa reagen, dan memerlukan tahap pemurnian sebelum ILs bisa digunakan. Proses sintesis yang rumit, konsumsi energi yang besar dan bahan baku yang mahal menyebabkan biaya produksi menjadi tinggi sehingga secara ekonomis ILs tidak cocok diaplikasikan untuk skala industri. Selain itu penelitian tentang dekomposisi ILs pada tahap akhir proses masih dikembangkan, masalah toksisitas untuk sebagian besar *ionic liquid* belum diketahui dan hanya sedikit laporan mengenai *toxicological properties* yang tersedia, masih terdapat potensi toxicological terkait ILs karena ILs bisa membentuk produk hidrolisis yang berbahaya dan sulit terbiodegradable (Farzana, 2016). Pengembangan dari *ionic liquid* dengan biaya yang lebih murah yang disebut “*deep eutectic solvent*” atau DES. DES banyak menarik perhatian karena potensinya sebagai solvent yang lebih ramah lingkungan.

II.3 Deep Eutectic Solvent

Deep eutectic solvent terbentuk antara *quartenary ammonium salt* yang merupakan *hydrogen bond acceptor* dengan *hydrogen bond donor*. Ikatan hidrogen antara ion pada senyawa *quartenary ammonium salt* dengan donor hidrogen membentuk ion yang besar dan tidak simetris yang mengakibatkan penurunan titik leleh dari campuran dibandingkan titik leleh masing-masing komponen. Delokalisasi muatan yang terjadi melalui ikatan hydrogen merupakan faktor utama penurunan titik leleh campuran. *Liquid* ini disebut DES untuk membedakannya dengan *ionic liquid*, DES dapat diartikan suatu *liquid* yang berada pada kondisi mendekati komposisi eutektik dari suatu campuran, komposisi eutektik adalah kondisi saat rasio molar dari komponen memberikan titik leleh terendah (Smith dkk, 2014).



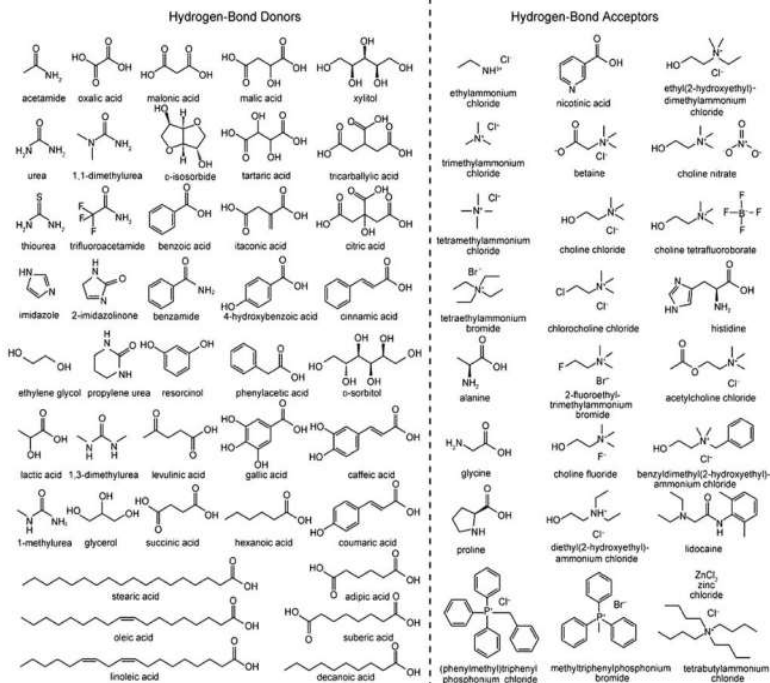
Gambar II.2 Skematik diagram fasa *eutectic point* dari 2 komponen (Sumber: Smith dkk, 2014)

ΔT_f menunjukkan perbedaan *freezing point* suatu komposisi eutektik dari campuran *binary* komponen A dan B dibandingkan dengan T_f campuran ideal. ΔT_f berhubungan dengan besarnya interaksi antara A dan B (Smith dkk, 2014). Garam amonium kuarterner seperti *choline chloride* dapat dijadikan pelarut dengan digabungkan dengan suatu *complexing agent*. Terdapat tiga tipe *complexing agent* yaitu *metal salt*, *hydrated salt mixtures* dan *hydrogen bond donor*. Tipe pertama yaitu *metal salt* mudah dibuat dan tidak bereaksi dengan air serta memiliki viskositas yang besar, biasanya digunakan untuk proses *coating* karena bersifat resisten terhadap korosi. Tipe kedua yaitu *hydrated salt mixtures* lebih rendah viskositasnya dibandingkan tipe pertama, tipe ini biasanya digunakan untuk proses *plating*. Sedangkan tipe ketiga yaitu *hydrogen bond donor*, dimana pelarut yang dihasilkan disebut *Deep Eutectic Solvent* (DES) dapat digunakan sebagai *solvent* untuk berbagai proses. Keuntungannya adalah harga yang murah, tidak beracun dan tidak mudah terbakar. DES dapat melarutkan berbagai macam *solute* seperti garam, senyawa organik polar, metal oksida, asam amino, enzim dan surfaktan (Abbot dkk, 2003; Abbot dkk, 2004).

Untuk mengatasi harga yang tinggi dan toksisitas dari *Ionic Liquid Solvent* (ILs), maka dibuat suatu pelarut generasi baru bernama *Deep Eutectic Solvent* (DES). Pembentukan DES dapat diperoleh hanya dengan pencampuran dua komponen yang bersifat aman (murah, terbarukan dan *biodegradable*), yang mampu membentuk campuran eutektik. Apabila dibandingkan dengan pelarut organik tradisional, DES merupakan pelarut organik yang lebih *non-volatile* (tidak mudah menguap) sehingga DES tidak mudah terbakar dan lebih mudah dalam penyimpanan. Salah satu komponen yang paling luas digunakan untuk pembentukan DES adalah *choline chloride* (ChCl). ChCl sangat murah dan lebih ekonomis apabila harus diproduksi dalam skala besar, *biodegradable* dan tidak beracun. Suatu garam amonium kuaterner yang dapat diekstrak dari biomassa atau disintesis dari cadangan fosil. Saat dikombinasikan dengan komponen aman sebagai donor ikatan hidrogen seperti urea, asam karboksilat terbarukan (misalnya oksalat, sitrat, suksinat atau amino asam) atau poliol terbarukan (misalnya gliserol, karbohidrat), ChCl mampu dengan cepat membentuk DES. Meskipun sebagian besar DES terbuat dari ChCl sebagai spesies ionik, DES tidak dapat dianggap sebagai ILs karena DES tidak seluruhnya terdiri dari spesies ion, melainkan juga dapat diperoleh dari spesies non-ionik. DES merupakan kandidat yang potensial untuk menggantikan *ionic liquid* karena memiliki property *physicochemical* yang hampir sama dengan ILs terutama tekanan uap yang bisa diabaikan yang menunjukkan bahwa DES termasuk *non-volatile*. Selain itu, dibandingkan dengan ILs tradisional, DES memiliki banyak keuntungan, seperti:

1. Harga rendah.
2. Inert secara kimia dengan air (memudahkan saat *storage*).
3. Mudah saat preparasi karena DES diperoleh hanya dengan mencampur dua komponen sehingga tidak memerlukan masalah pemurnian dan pembuangan limbah yang umumnya ditemui dengan ILS.
4. Kebanyakan dari DES adalah *biodegradable*, *biocompatible* dan tidak beracun. Untuk alasan ini, DES berasal dari ChCl juga akrab disebut biokompatibel atau *biorenewable* cairan ionik dalam beberapa studi (Zhang dkk, 2012).

Physicochemical properties DES biasanya dipengaruhi oleh jenis *Hydrogen Bond Donor* dan komposisi penyusunnya. Sehingga *physicochemical properties* seperti titik beku, konduktivitas, densitas dan viskositas bisa diatur sesuai struktur DES. Berikut merupakan beberapa contoh *hydrogen bond acceptor* dan *hydrogen bond donor* yang sering digunakan.



Gambar II.3 Beberapa contoh HBD dan HBA yang bisa dikombinasikan agar membentuk DES (Zhang dkk, 2014)

II.3.1 Titik Beku (*Freezing Point*)

DES memiliki titik beku yang lebih rendah daripada komponen murninya, dan properti ini dikaitkan dengan penurunan tekanan *coloumb* DES dengan volume yang besar dan beban distribusi asimetris dari ion molekuler. Pada umumnya DES berada pada keadaan liquid dan bisa dibuat pada temperatur ruangan. Beberapa peneliti menjelaskan bahwa HBD sebagai *complexing agent* berinteraksi dengan grup anionik, sehingga menaikkan ukuran molekuler DES dan menurunkan interaksi dengan grup kation dan menurunkan melting point. (Abbott dkk, 2011; Shahbaz dkk, 2012). Shahbaz dkk (2011) menemukan bahwa rasio HBD pada DES mempengaruhi *melting point* DES. Titik beku DES tergantung pada jenis HBD yang digunakan, komposisi dan garam organik. Dengan demikian kekuatan interaksi antara HBD dan anion memiliki peran yang penting. Begitu pula dengan sifat dan komposisi HBD memiliki efek yang sangat besar pada titik beku campuran DES yang dihasilkan. Menurut Abbott dkk (2004)

penurunan titik beku tergantung pada *lattice energy* DES, interaksi anion dan HBD, dan adanya perubahan entropi karena pembentukan liquid.

II.3.2 Densitas

Secara umum, densitas DES menunjukkan nilai yang lebih besar daripada air. Densitas DES hampir sama seperti densitas ILs yang bervariasi antara $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ hingga $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ (Wasserscheid, 2008). Seperti halnya ILs, DES tersusun dari rongga-rongga yang mempengaruhi densitas. Pada umumnya, densitas menurun seiring dengan naiknya temperatur (Shahbaz dkk, 2011). Densitas DES juga tergantung pada kandungan air, dimana densitas menurun dengan naiknya persentase air (Yadav dan Siddhart, 2014). Densitas DES lebih tinggi daripada densitas HBD murni (Abbott, 2007).

Selain itu, rasio molar garam organik dan HBD juga memberikan efek terhadap densitas DES (Shahbaz dkk, 2012). Sebagai contoh terlihat pada tabel bahwa penambahan gliserol menyebabkan adanya kenaikan densitas.

Tabel II.3 Densitas campuran DES pada 25°C (Abbott, 2011)

Garam Organik	HBD	Rasio molar	Densitas (g cm^{-3})
ChCl	Gliserol	1:2	1.18
ChCl	Gliserol	1:3	1.20
ChCl	Gliserol	1:4	1.21

II.3.3 Viskositas

Pada umumnya campuran DES menunjukkan nilai viskositas yang relatif tinggi pada temperatur ruangan ($>100 \text{ cP}$) dibandingkan dengan *molecular solvent*. Sama halnya seperti densitas, viskositas berhubungan dengan volume bebas dan kemungkinan adanya rongga yang memiliki dimensi yang cocok untuk dimasuki molekul solvent atau ion (Abbott dkk, 2004; Abbott dkk, 2006). Karena itu viskositas juga tergantung pada ukuran ion. Persamaan 1 menjelaskan pengaruh temperatur terhadap viskositas :

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E\eta}{RT} \quad (1)$$

Dimana η merupakan viskositas senyawa kimia, η_0 adalah konstanta, $E\eta$ adalah energi aktivasi, R adalah konstanta gas dan T adalah temperatur dalam kelvin.

Tabel II.4 Viskositas campuran DES pada 25°C (Abbott dkk, 2011)

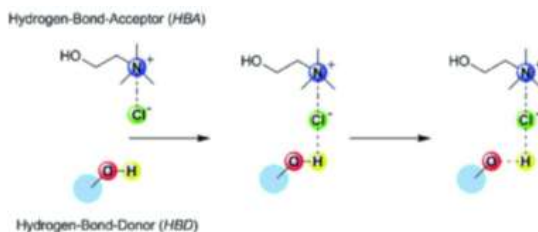
Garam Organik	HBD	Rasio molar	Viskositas (cP)
ChCl	Gliserol	1:2	259
ChCl	Gliserol	1:3	320
ChCl	Gliserol	1:4	350

II.3.4 Konduktivitas

Terdapat hubungan yang kuat antara konduktivitas dan viskositas. DES memiliki konduktivitas yang rendah (lebih rendah dari 2 mS cm^{-1} pada temperatur ruangan) disebabkan karena viskositasnya yang tinggi. Karena komposisi memiliki pengaruh terhadap viskositas, maka begitu pula halnya dengan konduktivitas (Fischer, 2015).

II.4 Karakteristik DES dari Kolin Klorida dan *Ethylene glycol*

Deep Eutectic Solvent dibuat dengan mencampurkan suatu garam ammonium kuarterner yaitu *choline chloride* (2-Hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chloride) dan *ethylene glycol* sebagai donor ikatan hidrogen. Berikut merupakan ilustrasi interaksi antara *Hydrogen Bond Acceptor* (ChCl) dan *Hydrogen bond Donor* (R-OH).

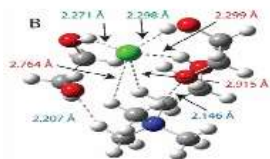


Gambar II.4 Interaksi antara *Hydrogen Bond Acceptor* (ChCl) dan *Hydrogen bond Donor* (R-OH)

Ethylene glycol sebagai HBD saling berinteraksi satu sama lain (pada perbandingan rasio molar CHCL/*Ethylene glycol* adalah 1:2) yaitu membentuk ikatan hidrogen dengan pola berbentuk siklik, dimana jarak ikatan O---H adalah $1,944 \text{ \AA}$ (Wagle dkk, 2016). Sedangkan kolin klorida memiliki 3 jenis *bond* yaitu C-N, C-O dan C-C dengan jarak $0,01 \text{ \AA}$ dengan struktur kristal (Hjortas dan Sorum, 1971). Jarak *bond* pada kolin klorida yang kecil atau sangat berdekatan mengakibatkan senyawa ini sulit untuk membentuk *liquid* pada suhu kamar.

Berdasarkan penelitian Wagle dkk (2016) DES dari campuran kolin klorida dengan *ethylene glycol* (*ethaline*) akan membentuk 3 interaksi CH---O, yaitu interaksi antara oksigen dari *ethylene glycol* dengan metil proton pada kolin klorida. Jarak interaksi pada H---O adalah

sebesar 2,146-2,440 Å. Selain itu juga terjadi interaksi antara H pada *ethylene glycol* dengan Cl⁻ pada ChCl membentuk ikatan H---Cl⁻ dengan jarak 2,271-2,474 Å. Cl⁻ selaku anion pada ChCl membentuk *centerpiece* dengan berinteraksi dengan 5 grup hidroksil, satu gugus hidroksil dari kation pada choline dan 4 dari 2 molekul *ethylene glycol*. Ilustrasi dari interaksi tersebut dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar II.5 Ilustrasi dari jarak interatomik pada ethaline (ChCl+EG) pada M06-2X/6-311++G(d,p). Warna merah sebagai choline---Cl⁻, hijau sebagai HBD---Cl⁻, biru sebagai choline---HBD dan hitam sebagai HBD---HBD.

Ikatan hidrogen terjadi ketika ada interaksi tarik menarik antara atom yang bersifat elektronegatif dengan atom hidrogen yang terikat pada atom lain yang juga bersifat elektronegatif. Beberapa atom yang memiliki keelektronegatifan tinggi yaitu N, F, Cl dan O. Sehingga pada DES ini membentuk ikatan hidrogen karena adanya interaksi antara H pada HBD dengan Cl⁻, dimana Cl⁻ adalah unsur pada golongan VII A yang memiliki keelektronegatifan besar yaitu sebesar 3.0. Selain itu juga terjadi ikatan hidrogen antara metil proton (CH) pada choline dengan oksigen dari HBD.

BAB III

METODE PENELITIAN

III.1 Bahan Baku Penelitian

Bahan baku dalam penelitian ini menggunakan dedak padi dari jenis padi local IR 64 (Banyuwangi, Indonesia). Dedak padi yang akan digunakan didalam penelitian ini disimpan pada temperatur 5-15°C, untuk menghindari terjadinya reaksi hidrolisis. Hal ini dijelaskan oleh Amrullah (2002) dan Zullaikah dkk (2005) bahwa dedak padi mentah yang dibiarkan pada suhu kamar selama 10-12 minggu dapat dipastikan 75-80% lemaknya berupa FFA.

Sebagai gas penekan, menggunakan CO₂, didapatkan dari Aneka Gas (Surabaya, Indonesia). *Analytical Gade* dari *Ethylene glycol*, *phenolphthalein (PP) indicator* dan NaOH didapatkan dari *MERCK* (Kenilworth, NJ, USA). Sedangkan *Analytical Gade* Methanol dan N-Hexan didapatkan dari *FULLTIME* (Anhui, China). Standard dari γ -Oryzanol dan *choline chloride* berasal dari Sigma Aldrich (St, Louis, MO, USA) .

III.2 Proses Ekstraksi Minyak Dedak padi

Dedak padi 50 g dimasukkan kedalam kertas saring dan dimasukkan kedalam kolom ekstraktor soxhlet. N Hexane dengan volume 350 mL dimasukkan kedalam *round bottom flask* 500 mL. Panaskan *round bottom flask* dengan menggunakan *electric heater*. Lama proses ekstraksi 3 jam sebanding dengan proses reaksi pembuatan *crude biodiesel* menggunakan reaktor subkritis. Setelah proses ekstraksi selesai, pisahkan minyak dedak padi pada fase N-Hexan menggunakan *rotary vacuum evaporator* yang disetting pada tekanan vacuum -0,53 bar dan temperatur *water bath* 40°C. Minyak dedak padi yang terpisah dari fase N-Hexan dilakukan analisa %FFA dan diukur *yield* minyak dedak padi dengan rumus dibawah ini.

$$Yield\ Minyak\ Dedak\ Padi(\%) = \frac{massa\ minyak\ dedak\ padi(g)}{massa\ dedak\ padi(g)} \times 100\%$$

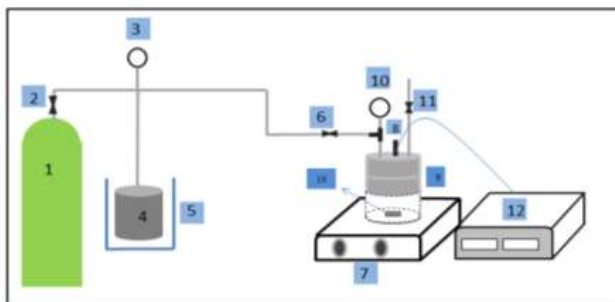
III.3 Proses Pembuatan Biodiesel

Pada penelitian ini menggunakan reaktor berbentuk silinder (9) dengan berbahan luar stainless Steel SS-136 dan bagian dalam berbahan teflon dengan OD = 10.8 cm; ID = 6 cm dan tinggi reaktor 10,3 cm, dengan kapasitas volume 301,0514 mL dan mampu beroperasi dibawah tekanan 120 bar dengan temperatur maksimal 250 °C . Reaktor ini dilengkapi dengan *thermocouple* (8) yang terhubung dengan *controller* (12) dan *pressure gauge* (10), rangkaian alat

subkritis dapat dilihat pada **Gambar III.1**. Reaktor ini dilengkapi dengan pengadukkan menggunakan *magnetic stirrer* (13) dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Dengan adanya pengadukkan pada proses reaksi diharapkan terjadi peningkatan *yield crude biodiesel*. Setelah dibandingkan dengan *reactor volume ratio* dengan reaktor yang digunakan oleh Zullaikah dkk (2017) didapatkan *blending ratio* dedak padi/methanol/air 1:4:4 (g/mL/mL). Kondisi operasi mengikuti kondisi terbaik produksi biodiesel yang telah dilakukan oleh Zullaikah dkk (2017) yaitu pada temperatur 200°C, tekanan 40 bar dan selama 3 jam. Bahan baku yang telah masuk kedalam reaktor ditekan menggunakan gas CO₂ 4 bar dengan membuka *valve realese* (11) secara bersamaan, hal ini agar udara yang ada didalam reaktor dapat keluar dari reaktor melalui *valve realese* (11), setelah itu tambahkan gas CO₂ kembali sampai pada *pressure gauge* (10) reaktor menunjukkan pressure 8 bar. Proses *heating* reaktor berlangsung ± 25 menit, setelah 25 menit melalui proses *heating* temperatur akan mencapai 200°C dan tekanan 40 bar. Proses reaksi berlangsung selama 3 jam, dan selalu dijaga temperatur dan tekanan reaktor hingga proses reaksi selesai. Setelah proses reaksi selesai, temperatur dan tekanan diturunkan sampai temperatur ambient dengan menggunakan air es yang memiliki temperatur 5-15°C. Setelah temperature mulai turun, buka *valve realese* agar tekanan reaktor turun menjadi ambient. Produk yang telah dikeluarkan dari reaktor tersebut yang berupa fase solid dan fase liquid dicuci menggunakan N-Hexan sebanyak 30 mL dengan cara diaduk dengan kecepatan antara 200 rpm sebanyak 10 kali pencucian. *Crude biodiesel* yang terlarut dalam N-Hexan dipisahkan menggunakan alat *rotary vacuum evaporator* dengan tekanan vakum -0,53 bar dan temperatur waterbath 40°C, dengan prinsip perbedaan nilai titik didih dari kedua senyawa, maka *crude biodiesel* akan terpisah dari N-Hexan. *Crude biodiesel* yang telah terpisah disimpan pada temperatur 5-15°C. *Crude biodiesel* yang telah diproduksi dihitung *yield biodiesel* dan *oil recovery* dengan rumus dibawah ini.

$$yield\ crude\ biodiesel\ (\%) = \frac{massa\ crude\ biodiesel(g)}{massa\ dedak\ padi\ (g)} \times 100\%$$

$$Crude\ Biodiesel\ recovery\ (\%) = \frac{yield\ crude\ biodiesel\ (\%)}{yield\ minyak\ dedak\ padi\ (\%)} \times 100\%$$



Gambar III.1 Skema Reaktor *Hydrothermal*

Keterangan :

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1. Tabung Gas CO ₂ | 8. <i>Thermocouple</i> Reaktor |
| 2. <i>Valve</i> Keluaran CO ₂ | 9. Reaktor Subkritis |
| 3. <i>Pressure Gauge</i> Gas Supply CO ₂ | 10. <i>Pressure Gauge</i> Reaktor |
| 4. <i>Gas Supply</i> CO ₂ | 11. <i>Valve Release</i> Reaktor |
| 5. Ember | 12. <i>Controller</i> Reaktor |
| 6. <i>Valve</i> menuju reaktor | 13. <i>Magnetic Stirrer</i> |
| 7. <i>Hot Plate</i> | |

III.4 Proses Pembuatan *Deep Eutectic Solvent*

Dalam penelitian ini, *Deep Eutectic Solvent* dibuat dari bahan baku *choline chloride* dan *ethylene glycol* pada rasio molar 1:1,5, 1:2, 1:2,5, 1:3, 1:4, 1:5. Pada rasio molar tersebut dilakukan pengadukkan menggunakan stirrer 300 rpm sambil dipanaskan pada temperatur 60°C. Larutan *choline chloride* dan *ethylene glycol* akan tercampur dan menjadi homogen pada lama pengadukan ± 30 menit. Larutan *choline chloride* dan *ethylene glycol* yang telah menjadi homogen dan tidak berwarna disimpan pada temperatur ruangan selama 1 minggu, larutan *choline chloride* dan *ethylene glycol* yang tidak membentuk padatan kembali dapat dikatakan sebagai DES, apabila terdapat larutan *choline chloride* dan *ethylene glycol* yang membentuk padatan kembali maka tidak dapat digunakan sebagai pelarut.

III.5 Tahap Pemurnian (*Purification*)

Crude RBO dipurifikasi dengan metode *micro liquid-liquid extraction* menggunakan pelarut DES. DES yang digunakan adalah DES dengan rasio molar *choline chloride* dan *ethylene glycol* sebesar 1:2,1:2,5,1:3,1:4,1:5 dengan perbandingan rasio molar biodiesel/DES 1:8. Waktu ekstraksi selama 240 menit dan suhu ekstraksi 60 °C adalah dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Setelah waktu ekstraksi yang ditentukan 240 menit, sample ditransfer menuju *centrifuge* WINA instrument type 503 (Indonesia) dengan kecepatan putaran 1500 rpm dan dengan lama 10 menit. Biodiesel yang telah dipisahkan dari DES dianalisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui kandungan oryzanol secara kuantitatif dan analisa GC untuk mengetahui kandungan FAME.

III.6 Prosedur Analisa

III.6.1 Analisa Asam Lemak Bebas/ FFA Minyak dedak padi

Analisa FFA dengan metode titrasi sesuai dengan AOCS official method Ca 5a-40 yang telah dimodifikasi oleh Rukunudin dkk (1998).

Tabel 3.1 Data Ukuran Sampel dan Konsentrasi *Reagen* yang Digunakan

FFA Range %	Berat minyak (g)	Volume etil alkohol (mL)	Normalitas NaOH (N)
0,01 – 0,2	5,64	5	0,013
0,2 – 1	2,82	5	0,013
1 – 30	0,7	7,5	0,031
30 – 50	0,7	10	0,13
50 – 100	0,35	10	0,125

Menggunakan NaOH sebagai alkali, indikator PP dan *ethyl alcohol* sebagai bahan titrasi. Menggunakan RBO, CBD, biodiesel sebagai sample. Sampel ditimbang sebanyak 0.7 g dan dilarutkan kedalam *ethyl alcohol* sebanyak 10 mL. Campuran sampel dan alkohol dipanaskan sampai temperatur 50°C dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*, lalu ditetaskan 1 tetes indikator PP. Larutan dititrasi menggunakan NaOH 0.13 N. Kebutuhan NaOH

dicatat sampai larutan sampel berubah menjadi warna pink, dan kadar %FFA dihitung dengan rumus :

$$\%FFA = \frac{\text{Volume Alkali (mL)} \times \text{Normalitas Alkali} \times 28,7}{\text{Berat Sample (g)}}$$

III.6.2 Analisa Karakteristik DES

Analisa karakteristik DES pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sifat umum DES dari bahan baku *choline chloride* dan *ethylene glycol* dan mengetahui perbedaan sifat fisik tiap DES dari rasio molar penyusunnya yang berbeda. Untuk mengetahui sifat umum DES, dilakukan uji ketahanan DES dan kelarutan DES. Pada uji ketahanan DES, DES yang telah dibuat disimpan pada temperature ambient selama 1 minggu, apabila DES tidak ada perubahan warna dan bentuk maka larutan tersebut dapat dijadikan pelarut, dan apabila larutan *choline chloride* dan *ethylene glycol* membentuk padatan atau memiliki perubahan warna, maka larutan tersebut tidak bisa dijadikan pelarut. DES juga dilakukan uji kelarutan, DES yang telah lolos uji warna dan bentuk dapat diuji kelarutannya pada 4 pelarut lainnya yaitu, methanol, air, acetone, dan N-Hexan. DES dan pelarut lainnya dicampur dan diaduk menggunakan stirrer dan amati larutan setelah pengadukkan.

Pada analisa sifat fisik tiap DES, menggunakan analisa densitas tiap DES, DES dimasukkan kedalam piknometer 10 mL dan ukur massa piknometer yang berisi DES, dan masukkan kedalam rumus :

$$\text{Densitas DES} = \frac{\text{massa piknometer isi} - \text{massa piknometer kosong}}{\text{volume piknometer}} \times 100\%$$

III.6.3 Analisa Oryzanol Biodiesel

Kandungan oryzanol dapat dianalisa dengan 2 metode, yaitu dengan metode kualitatif dan kuantitatif. Pada analisa kualitatif Oryzanol, menggunakan metode analisa TLC (*Thin Layer Chromatography*). TLC digunakan untuk mengetahui adanya aktivitas antioksidan pada *sample*. *Thin Layer Chromatography* (TLC) merupakan suatu teknik pemisahan atas dasar perbedaan sifat fisik dan kimiawi dari zat penyusun suatu campuran. *Thin Layer Chromatography* (TLC) didasari oleh sifat polaritas yang menunjukkan adanya

pemisahan kutub muatan positif dan negatif dari suatu molekul sebagai akibat terbentuknya konfigurasi tertentu dari atom-atom penyusunnya.

Sedangkan pada analisa kuantitatif Oryzanol menggunakan *UV-Visible Spectrophotometer* tipe *Genesys 10uv scanning*. Dibuat larutan standar γ -oryzanol dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 dan 100 ppm. Larutan standar γ -oryzanol dianalisa menggunakan *UV-Visible Spectrophotometer* untuk mengetahui panjang gelombang yang dihasilkan. Absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 311 nm. Dari data konsentrasi dan absorbansi larutan standart diplotkan pada kurva kalibrasi sebagai acuan penentuan konsentrasi oryzanol pada sampel. Sampel yang dilarutkan dengan N-Hexan dimasukkan dalam kuvet 1-cm sel quartz dan dioperasikan dalam bandwidth = 1 nm serta data pitch = 1 nm. Absorbansi yang dihasilkan oleh sampel kemudian diaplikasikan kedalam grafik larutan standard agar dapat diketahui konsentrasinya. Dan diukur konsentrasi Oryzanol dan *removal efficiency* dari Oryzanol menggunakan rumus dibawah ini :

$$\text{Konsentrasi Oryzanol (\%)} = \frac{\text{massa Oryzanol pada sample (g)}}{\text{massa total sample (g)}} \times 100 \%$$

$$\text{Removal Efficiency (\%)} = \frac{\text{massa Oryzanol di CBD (g)} - \text{massa Oryzanol di Biodiesel}}{\text{massa Oryzanol di CBD}} \times 100 \%$$

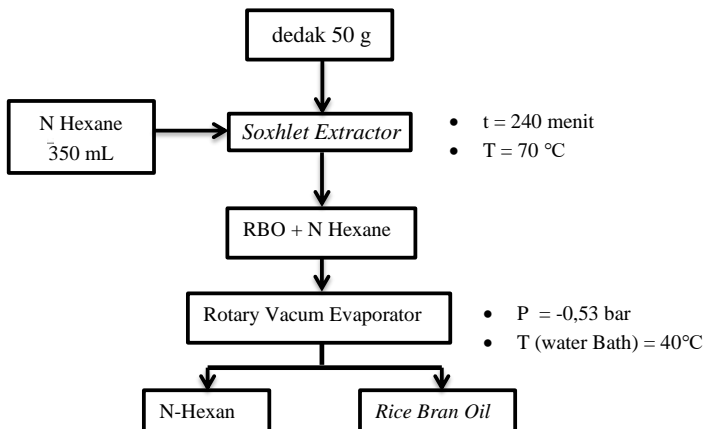
III.6.4 Analisa Kandungan FAME Biodiesel

Kandungan FAME di dalam biodiesel dianalisa menggunakan alat GC-MS tipe Agilent D5975C dengan kolom yang digunakan adalah Agilent 19091S-105: 3409.48779 HP-5MS (60 m × 200 µm × 0.33 µm *film thickness*) Agilent Tech (Palo Alto, California). Dengan mode split dan heater disetting pada 280°C, sample diinject pada GC dan temperature awal diajaga 50°C sampai 5 menit, dengan laju 10°C/menit dan Split ratio sebesar 100:1 dengan gas pembawa adalah helium dan *run time* selama 36 menit. Perhitungan %FAME didasarkan pada persen area dari setiap peak yang ada, serta peak dengan persen area dibawah 1% dianggap tidak terdeteksi. Setelah didapat % FAME maka dapat menghitung *biodiesel recovery* dengan rumus :

$$\text{Biodiesel Recovery} = \frac{\text{massa biodiesel (g)}}{\text{massa crude biodiesel (g)}} \times 100\%$$

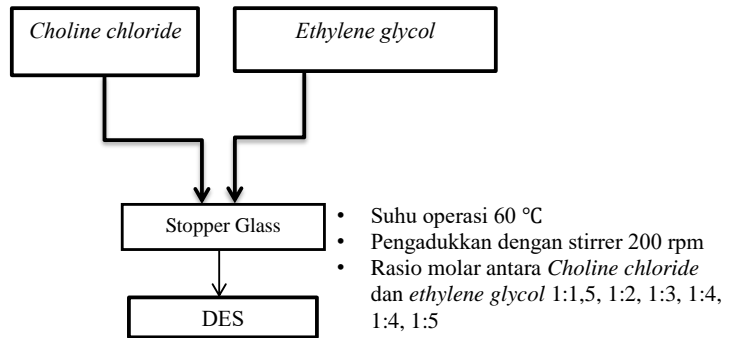
III.7 Diagram Alir Penelitian

III.7.1 Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet



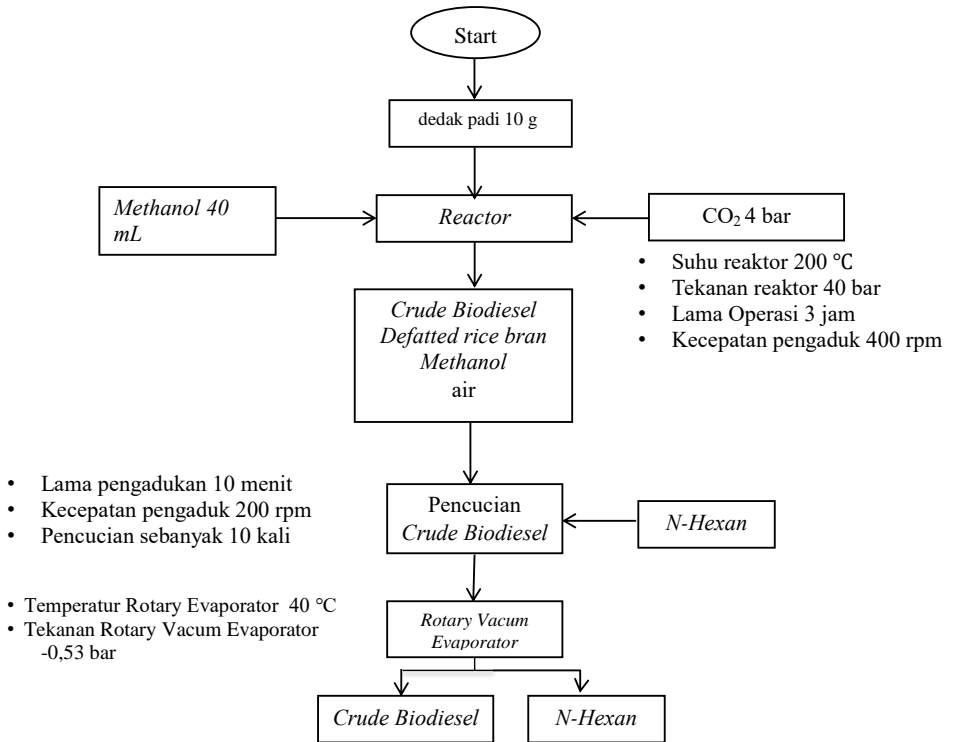
Gambar III.2 Proses pembuatan *rice bran oil* dengan metode ekstraksi.

III.7.2 Diagram Alir Pembuatan DES



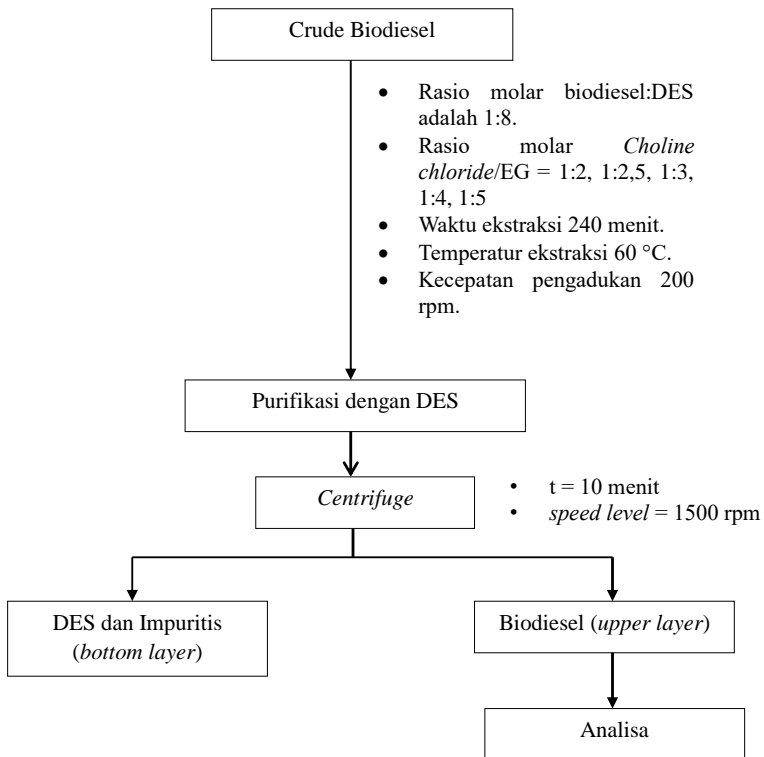
Gambar III.3 Tahap Pembuatan DES

III.7.3 Diagram Alir Pembuatan Biodiesel



Gambar III.4 Proses pembuatan *crude* biodiesel tanpa katalis dengan air-methanol subkritis

III.7.4 Diagram Alir Pemurnian (*purification*) Biodiesel



Gambar III.5 Tahap Purifikasi Biodiesel

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1 Pembuatan *Biodiesel* dari RBO (*Rice Bran Oil*)

Minyak dedak padi yang telah diekstrak N-hexan didapat yield $14,42\% \pm 0,12$ dengan kandungan FFA sebesar $48,31\% \pm 0,26$. Minyak dedak padi yang diperoleh memiliki kemiripan kandungan FFA yang telah dilakukan Nasir (2009) yaitu $44,56\%$. Kadar FFA yang tinggi membuat katalis asam dipilih dalam penelitian ini, karena menurut Van Gerpen (2005) Ketika bahan baku mengandung FFA diatas 5% dan digunakan katalis basa dalam proses transesterifikasi maka akan terbentuk sabun yang menghambat pemisahan gliserol dari *biodiesel*. Pada penelitian pembuatan *biodiesel* selanjutnya menggunakan metode satu tahap (in situ) dengan menggunakan metode air ,metanol subkritis dan gas penekan CO_2 tanpa katalis.

Pada penelitian ini *crude biodiesel* yang dihasilkan sebanyak $20,18 \text{ g}$ dengan yield rata rata $21,70 \%$. Dari *crude biodiesel* yang dihasilkan didapat oil recovery sebesar $141,12 \%$ dan yield FAME sebesar $78,63 \%$. Nilai oil recovery yang besar dipengaruhi oleh adanya pengadukan pada saat proses in-situ pada reaktor. Hal ini dapat dilihat pada **Tabel IV.2**, dimana yield yang dihasilkan pada penelitian ini paling besar dibandingkan proses in-situ yang tidak menggunakan pengadukan. Faktor lain yang mempengaruhi proses reaksi adalah temperatur reaksi, waktu reaksi, ukuran bentuk dan kondisi partikel padatan serta jenis pelarut. Semakin tinggi temperatur, laju pelarutan zat terlarut oleh pelarut semakin tinggi dan laju difusi pelarut ke dalam serta ke luar padatan. Semakin lama waktu reaksi maka semakin lama pula waktu kontak antara pelarut dengan bahan baku dedak sebagai padatan sehingga semakin banyak zat terlarut yang terkandung di dalam padatan yang terlarut di dalam pelarut (Nasir dkk, 2009). Pengecilan ukuran partikel dapat mempengaruhi waktu ekstraksi (Mc.Cabe, 1985). Semakin kecil ukuran partikel berarti permukaan luas kontak antara partikel dan pelarut semakin besar, sehingga waktu ekstraksi akan semakin cepat (Nasir dkk, 2009).

Pada *crude biodiesel* memiliki kadar FFA sebesar $8,21\% \pm 0,05$, kadar FFA RBO yang sebelumnya sebesar $48,31\%$ mengalami penurunan, hal ini menunjukkan FFA terkonversi menjadi metil ester. Selain kandungan FFA, pada *crude biodiesel* juga mengandung metil ester yang tidak ada sebelumnya pada RBO, maka dilakukan analisa GC (Gas Chromatography) pada sample *crude biodiesel*, dan dihasilkan data sebagai berikut :

Tabel IV.1 komposisi metil ester pada *crude biodiesel*

Senyawa	Komposisi (%)
Methyl Palmitat	19,54
Methyl Oleat	46,13
Methyl Linoleat	30,43
Methyl Stearat	1,53
Methyl Miristat	0,45
Methyl Eikosanoat	1,07
Methyl Dokosanoat	0,32
Methyl Tetrakosanoat	0,56

Dari **Tabel IV.1** dapat dilihat senyawa metil ester penyusun utama dari *biodiesel* pada penelitian ini adalah metil oleat, metil linoleat dan metil palmitat. Metil oleat pada *biodiesel* berbahan baku minyak dedak padi mencapai 46,13 %. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya oleh Rachmaniah dkk (2006) bahwa komponen penyusun utama minyak dedak padi adalah asam oleat. Dan data dari **Tabel IV.1** didapat BM campuran *crude biodiesel* sebesar 290,56 g/gmol, yang digunakan untuk perhitungan rasio molar *crude biodiesel*-DES.

Tabel IV.2 *Crude biodiesel* (CBD) hasil proses in-situ

Composition	Result of research	
	Pada penelitian ini	Zullaikah dkk (2017)
FAME yield (%)	78,63	67,40
Crude Biodiesel recovery (%)	141,12	100,00
FFA (%)	8,21	14,60
Properties of operation (in-situ process)		
Temperature (°C)	200	200
Pressure (bar)	40	40
Mixing (Y/N)	Y	N
Reaction time (minute)	180	180

IV.2 Karakteristik DES (*Deep Eutectic Solvent*)

Deep Eutectic Solvent pada penelitian ini dibuat dengan mencampurkan senyawa *choline chloride* sebagai *Hydrogen Bond Acceptor* dengan *Hydrogen Bond Donor ethylene glycol*. Ikatan hidrogen terjadi ketika ada interaksi tarik menarik antara atom yang bersifat elektronegatif

dengan atom hidrogen yang terikat pada atom lain yang juga bersifat elektronegatif. Beberapa atom yang memiliki keelektronegatifan tinggi yaitu N, F, Cl dan O. Sehingga pada DES ini membentuk ikatan hidrogen karena adanya interaksi antara H^+ pada HBD dengan Cl^- pada HBA. Selain itu juga terjadi ikatan hidrogen antara metil proton (CH) pada choline dengan oksigen dari HBD. DES dapat diartikan suatu *liquid* yang berada pada kondisi mendekati komposisi eutektik dari suatu campuran, komposisi eutektik adalah kondisi saat rasio molar dari komponen memberikan titik leleh terendah (Smith dkk, 2014). Pada penelitian ini dibuat enam variable berbeda pada rasio molar antara *choline chloride* dan *ethylene glycol*. DES yang telah dibuat dilakukan uji karakteristik untuk mengetahui perbedaan tiap rasio molarnya seperti yang ditunjukkan oleh **Tabel IV.3**.

Tabel IV.3 Komposisi Rasio molar DES

HBA	HBD	Rasio molar		abbreviation
		HBA	HBD	
<i>Choline Chloride</i>	<i>Ethylene Glycol</i>	1	1,5	DES 1
<i>Choline Chloride</i>	<i>Ethylene Glycol</i>	1	2	DES 2
<i>Choline Chloride</i>	<i>Ethylene Glycol</i>	1	2,5	DES 3
<i>Choline Chloride</i>	<i>Ethylene Glycol</i>	1	3	DES 4
<i>Choline Chloride</i>	<i>Ethylene Glycol</i>	1	4	DES 5
<i>Choline Chloride</i>	<i>Ethylene Glycol</i>	1	5	DES 6

Setelah proses pembuatan DES, DES disimpan pada suhu ruangan selama 1 minggu, dan dilakukan pengamatan terhadap sifat umum DES.

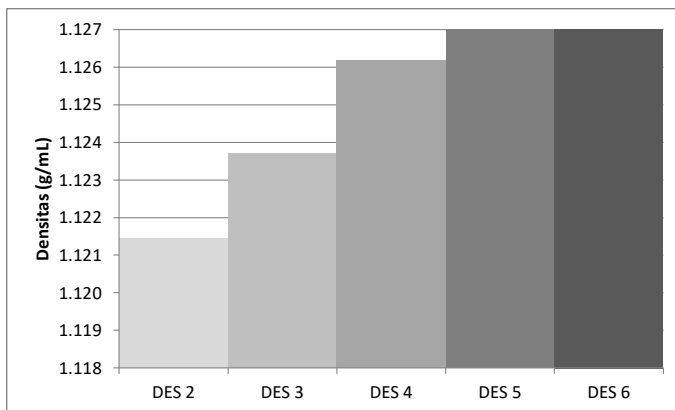


Gambar IV.1 terjadi pengkristalan pada DES 1

Pada **Gambar VI.1** dapat dilihat bahwa pada rasio molar *choline chloride* dan *ethylene glycol* 1:1,5, DES membentuk kristal memanjang setelah didiamkan beberapa hari, sedangkan DES 2-DES 6 tetap pada kondisi awalnya setelah didiamkan beberapa hari. Pada penelitian yang dilakukan Wagle dkk (2016) pada rasio molar 1:1 *choline chloride* dan *ethylene glycol* membentuk padatan kembali setelah beberapa hari, menurutnya hal tersebut terjadi karena pada

rasio molar tersebut DES berada pada keadaan *supercooled*. Keadaan *supercooled* adalah suatu keadaan dimana campuran berbentuk liquid karena keadaannya yang belum stabil. Namun apabila dibiarkan setelah beberapa lama campuran akan membentuk padatan. Sehingga DES 1 tidak dapat dijadikan pelarut. Sedangkan pada lima rasio molar yang lainnya DES tidak menjadi padatan kembali.

Setelah dilakukan pengamatan selama 1 minggu dan mempelajari sifat umum dari DES maka selanjutnya dilakukan analisa densitas dari tiap rasio molar, hasil analisa densitas DES dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



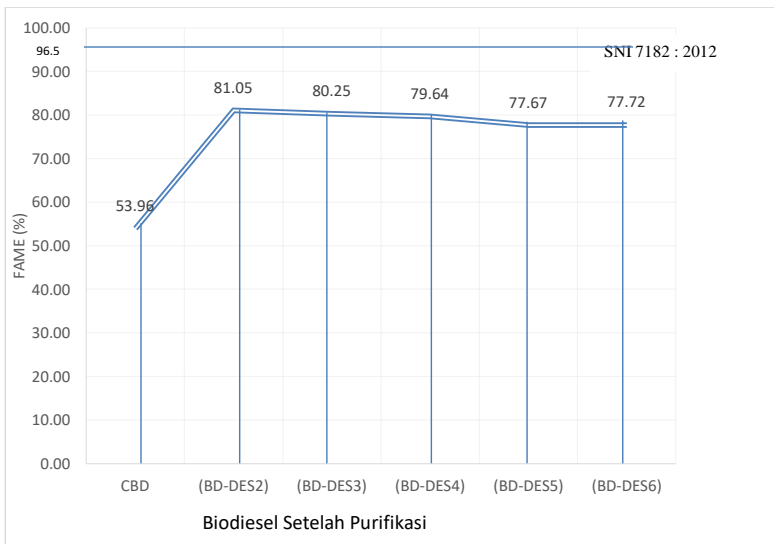
Gambar IV.2 Densitas DES pada tiap rasio molar

Densitas adalah suatu sifat fisik yang paling penting untuk pelarut, pada **gambar IV.2** menunjukkan grafik densitas DES dengan berbagai rasio molar, semua variabel memiliki nilai densitas diatas densitas air. Pada gambar tersebut menunjukan peningkatan densitas pada DES yang memiliki rasio molar *ethylene glycol* yang lebih besar, hal tersebut dikarenakan berat molekul *ethylene glycol* lebih besar dibandingkan dengan densitas dari *choline chloride* yaitu 1,1132 g/ml, sedangkan densitas dari *choline chloride* yaitu 1,100 g/ml. Pada densitas DES 2 memiliki densitas terendah yaitu $1,1215 \pm 0,0001$.

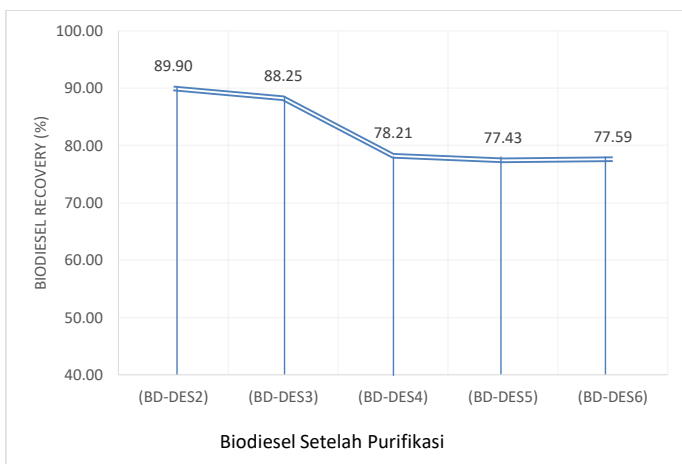
Pada karakteristik DES, didapat kesimpulan hanya rasio molar *choline chloride* dan *ethylene glycol* 1:2, 1:2,5, 1:3, 1:4, 1:5 yang dapat digunakan dalam proses purifikasi. Hal ini dikuatkan dengan densitas dari DES yang digunakan dalam penelitian ini masuk dalam *range* densitas yang dikatakan oleh Fischer dan Kunz (2015) yang menjelaskan bahwa densitas DES berada antara 1,1 g/ml sampai 2,4 g/ml.

IV.3 Pengaruh rasio molar DES terhadap kandungan FAME, FFA, γ -Oryzanol pada Biodiesel

Purifikasi *biodiesel* pada penelitian ini menggunakan metode *micro liquid-liquid extraction* dengan DES sebagai *solvent*. Metode *micro liquid-liquid extraction* dipilih karena membutuhkan energi yang lebih rendah dibandingkan metode pemisahan lainnya yaitu distilasi. Selain itu, komponen yang ingin dipisahkan dari *crude biodiesel* adalah FFA dan *unreacted oil* yang memiliki atom karbon rantai panjang. Semakin panjang rantai dari atom karbon, maka semakin sulit untuk didistilasi, asam lemak dengan jumlah rantai atom karbon > 12 sulit untuk didistilasi. Kadar FAME pada *biodiesel* yang dihasilkan setelah proses purifikasi dapat dilihat pada **Gambar IV.3.** didapatkan hasil bahwa adanya perbedaan kadar FAME pada tiap *biodiesel* yang telah dipurifikasi menggunakan berbagai komposisi rasio molar penyusun DES.



Gambar IV.3 Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap Kadar FAME (%) pada *Crude biodiesel* dan *Biodiesel* yang telah dipurifikasi (CBD = *Crude Biodiesel*; BD = *Biodiesel*; BD-DES2 = *Biodiesel* yang telah dipurifikasi menggunakan DES2, dst)



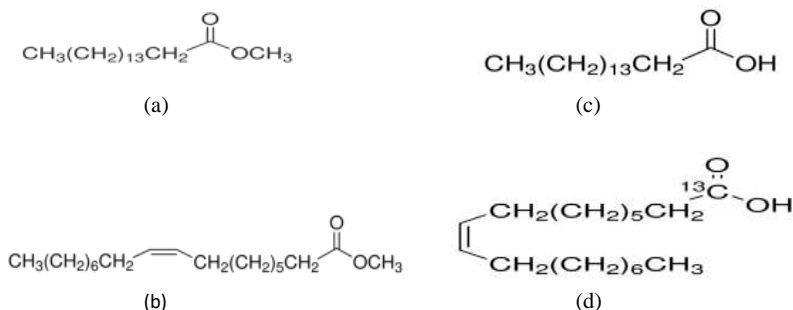
Gambar IV.4 Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap *biodiesel recovery*

Pada grafik diatas menunjukkan ada peningkatan kadar FAME pada *biodiesel* yang telah dilakukan purifikasi, dimana pada *crude biodiesel* didapatkan kadar FAME sebesar 53,96%. Setelah dilakukan purifikasi menggunakan berbagai rasio molar *choline chloride* dan *ethylene glycol* didapatkan kadar FAME yang lebih besar. Ditunjukkan purifikasi menggunakan DES 2 memiliki kadar FAME yang tertinggi yaitu 81,04%. Begitu juga dengan *biodiesel recovery* yang diberikan oleh DES 2 memberikan nilai paling besar dibandingkan dengan DES 3-DES 6 yaitu semakin besar ratio molar dari *ethylene glycol* terhadap pembentukan DES maka kadar FAME akan menurun, hal ini dikarenakan senyawa hidroksil pada *ethylene glycol* semakin banyak sebanding dengan rasio molar *ethylene glycol* pada pembentukan DES, sehingga sudah terbentuk ikatan *hydrogen bonding* yang kompleks antara *ethylene glycol* dan *choline chloride* sebelum digunakan sebagai pelarut pada *unreacted oil* atau senyawa yang memiliki gugus hidroksil pada *biodiesel*. Pada penelitian yang dilakukan MJalli (2011) mendapatkan hasil bahwa semakin tinggi rasio molar dari HBD pada DES maka kemampuan untuk mengikat *glycerine* pada *biodiesel* akan menurun. Sedangkan menurut Basaiahgari (2017) yang telah melakukan penelitian pada DES dengan *hydrogen bond acceptor benzyltripropylammonium chloride* dan *hydrogen bond donor ethylene glycol, glycerol, lactic acid*, penambahan *hydrogen bond donor* pada garam organik sebagai *hydrogen bond acceptor* pada umumnya akan menstabilkan ikatan *hydrogen* dan menjadikan komposisi tersebut menjadi senyawa *complex intermolecular*.

Pada dasarnya ion Cl^- pada HBA *choline chloride* akan mengikat H^+ pada senyawa *fatty acid*, Sehingga membentuk *hydrogen bonding* antara HBA dan gugus hidroksil pada *fatty acid*,

sedangkan *hydrogen bonding* antara *choline chloride* dan *ethylene glycol* tidak terputus. Sehingga semakin banyak *hydrogen bonding* yang terbentuk antara *choline chloride* dan *ethylene glycol* menjadikan ikatan DES semakin kompleks dan menyebabkan turunnya selektibilitas antara ion Cl^- pada HBA dengan gugus hidroksil pada *fatty acid* ataupun senyawa yang memiliki gugus hidroksil pada *crude biodiesel*.

Menurut Shahbaz dkk (2011) DES dapat menurunkan senyawa *unreacted oil* karena DES membentuk ikatan hydrogen dengan senyawa senyawa *unreacted oil*. Sedangkan metil ester selaku penyusun utama *biodiesel* tidak memiliki gugus hidroksil, sehingga tidak dapat berinteraksi dengan DES, metil ester tidak memiliki H^+ yang berikatan dengan atom yang bersifat elektronegatif yang dapat tarik menarik dengan DES membentuk ikatan hydrogen. Pada senyawa senyawa FFA (*Free Fatty Acid*) berbeda dengan FAME, senyawa FFA memiliki gugus Hidroksil yang dapat berinteraksi dengan DES, berikut gambar gugus bangun senyawa FFA dan FAME :

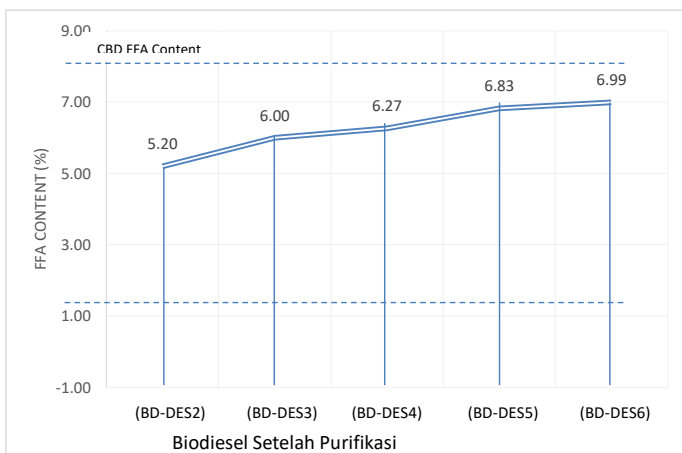


Gambar IV.5 Struktur bangun beberapa senyawa FAME dan FFA yang ada pada *biodiesel* (a)

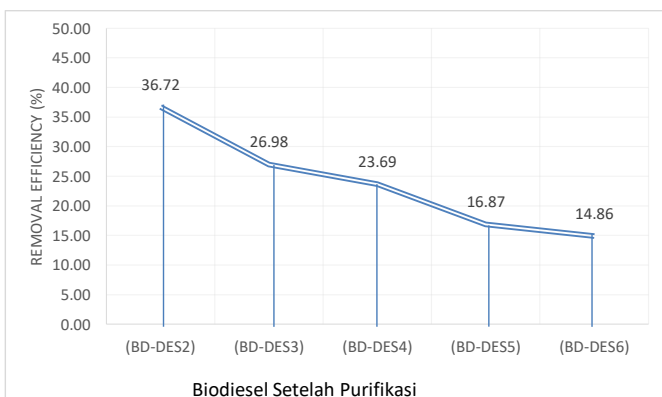
Palmitic Acid Methyl Ester, (b) Oleic Acid Methyl Ester, (c) Palmitic Acid, (d) Oleic Acid

Jika dilihat pada **gambar IV.5** pada senyawa FFA menunjukkan adanya gugus hidroksil yang dapat berinteraksi dengan DES, sehingga DES dapat menurunkan kadar *unreacted oil* seperti FFA dan senyawa lainnya yang memiliki gugus hidroksil seperti methanol dan air yang terkandung pada *biodiesel*.

FFA (*Free Fatty Acid*) *crude biodiesel* pada penelitian ini memiliki nilai $8,21 \pm 0,5$ setelah dilakukan pengukuran dengan metode AOCS official method Ca 5a-40 yang telah dimodifikasi oleh Rukunudin dkk (1998). Kadar FFA yang dihasilkan setelah proses subkritik belum memenuhi kriteria standar SNI 7182 : 2012. Maka diperlukan purifikasi pada *biodiesel*. Hasil analisa kadar FFA setelah purifikasi dapat dilihat pada **Gambar IV.6**,



Gambar IV.6 Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap FFA content (%)



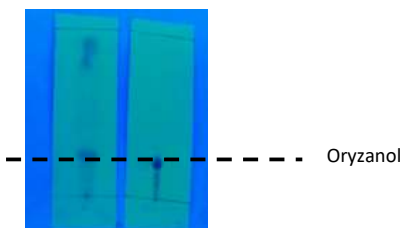
Gambar IV.7 Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap *removal efficiency* FFA pada *biodiesel*

Biodiesel yang telah dipurifikasi mengalami penurunan FFA content, dimana pada *crude biodiesel* mengandung FFA sebesar 8,21 % \pm 0,5, setelah dilakukan purifikasi FFA pada *biodiesel* menurun, hal ini mengindikasikan peran DES sebagai pelarut berhasil mengikat senyawa hidroksil yang pada asam lemak bebas didalam *biodiesel*. Penurunan FFA content paling baik pada *biodiesel* hasil purifikasi menggunakan DES 2, kadar FFA 5,20 % \pm 0,2. Pada **Gambar IV.7** juga menjelaskan pemakaian DES terbaik pada DES 2, dimana semakin besar rasio molar

ethylene glycol maka semakin rendah *removal efficiency* FFA, *removal efficiency* FFA terbaik sebesar $36,72\% \pm 0,2$.

Ekstraksi γ -oryzanol *biodiesel* pada penelitian ini menggunakan metode *micro liquid-liquid extraction* dengan DES sebagai solvent. Berdasarkan Shahbaz dkk (2011) bahwa DES dapat menurunkan kadar MG dan DG dari *crude biodiesel* karena DES membentuk ikatan hidrogen dengan MG dan DG yang memiliki gugus hidroksil. Selain MG dan DG, pada *crude biodiesel* dari RBO juga terdapat impuritis lain seperti FFA, air, sisa metanol dan *bioactive compound* salah satunya γ -oryzanol yang memiliki manfaat jika dapat diisolasi dari *crude biodiesel*.

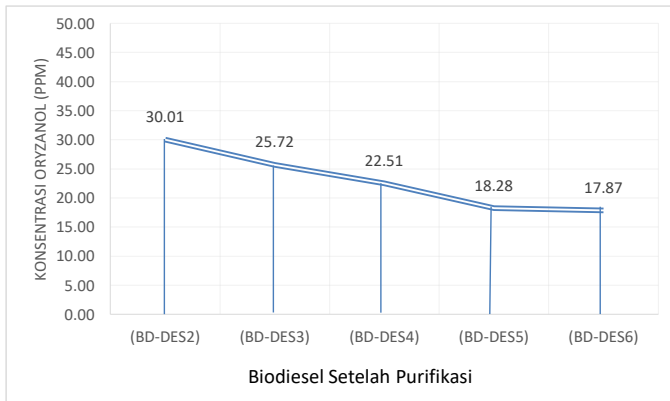
Hasil ekstraksi terbaik yakni suhu 30°C selama 480 menit dilakukan uji kualitatif, yaitu *Thin Layer Chromatography* (TLC). *Thin Layer Chromatography* (TLC) digunakan untuk mengetahui adanya aktivitas antioksidan pada *sample*. *Thin Layer Chromatography* (TLC) merupakan suatu teknik pemisahan atas dasar perbedaan sifat fisik dan kimiawi dari zat penyusun suatu campuran. *Thin Layer Chromatography* (TLC) didasari oleh sifat polaritas yang menunjukkan adanya pemisahan kutub muatan positif dan negatif dari suatu molekul sebagai akibat terbentuknya konfigurasi tertentu dari atom-atom penyusunnya. Dengan demikian molekul tersebut dapat tertarik oleh molekul yang lain yang juga mempunyai polaritas sama. Berikut hasil uji *Thin Layer Chromatography* (TLC) yang didapatkan dari hasil ekstraksi terbaik *Biodiesel* dan standard γ -oryzanol.



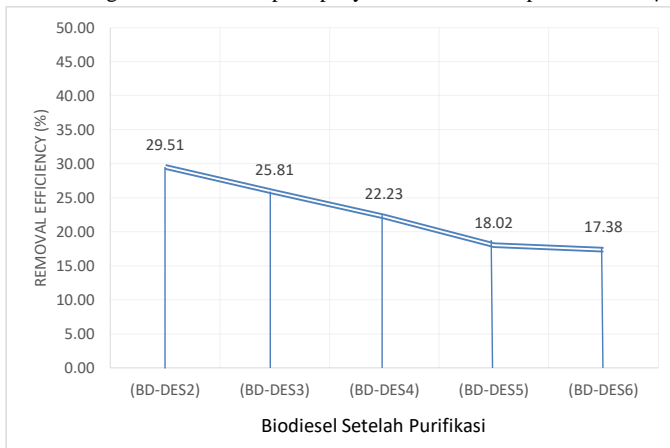
Gambar IV.8 Hasil Uji *Thin Layer Chromatography* (TLC) pada γ -oryzanol standard, dan biodiesel setelah pemurnian

Bila dilihat pada **Gambar IV.8** dapat dilihat adanya aktivitas antioksidan oryzanol pada *biodiesel*, hal ini dapat diketahui dengan membandingkan γ -oryzanol standart yang digunakan sebagai acuan. Pada penelitian ini menggunakan berbagai rasio molar penyusun DES untuk mengetahui massa Oryzanol yang dapat terekstrak oleh DES. Dengan menggunakan kurva

kalibrasi standard eksternal dari Oryzanol, maka dapat diketahui massa Oryzanol pada *biodiesel* yang dapat terekstrak, berikut adalah grafik yield massa oryzanol yang terekstrak:



Gambar IV.9 Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap konsentrasi γ -oryzanol



Gambar IV.10 Pengaruh rasio molar pada penyusun DES terhadap *removal efficiency* γ -oryzanol pada *biodiesel*

Pada analisa ini dilakukan 3 kali analisa, pada hasil analisa menunjukkan adanya oryzanol yang terekstrak dari *crude biodiesel*, hal ini ditunjukkan pada **Gambar IV.9** dan **Gambar IV.10** dimana konsentrasi oryzanol terekstrak yang tertinggi didapatkan pada *biodiesel* hasil purifikasi menggunakan DES 2 dengan konsentrasi oryzanol 30,01 ppm dan konsentrasi oryzanol yang memiliki *removal efficiency* terkecil ada pada *biodiesel* hasil purifikasi menggunakan DES 6 yaitu $17,38\% \pm 0,45$. Hal ini menunjukkan bahwa DES 2 memiliki nilai *removal efficiency* terbaik

dibandingkan DES lainnya yaitu. Seperti halnya kandungan FFA dan FAME, DES 2 memberika hasil paling baik dibandingkan DES lainnya.

Dari hasil penelitian didapatkan komposisi FAME, FFA, dan γ -oryzanol pada tiap *biodiesel* hasil purifikasi menggunakan berbagai rasio molar penyusun DES, komposisi penyusun *biodiesel* pada penelitian ini dapat dilihat pada tabel dibawah ini :

Tabel IV.4 Komposisi FAME, FFA, dan γ -oryzanol pada *biodiesel* setelah dimurnikan dengan DES ChCl:*ethylene glycol* pada berbagai rasio molar

<i>Product</i>	FAME (% berat)	FFA (% berat)	γ -oryzanol (ppm)
<i>Biodiesel</i> /DES 2	81,05	5,20	30,01
<i>Biodiesel</i> /DES 3	80,25	6,00	25,72
<i>Biodiesel</i> /DES 4	79,64	6,27	22,51
<i>Biodiesel</i> /DES 5	77,67	6,83	18,28
<i>Biodiesel</i> /DES 6	77,72	6,99	17,87

Dilihat pada **Tabel IV.4**, *biodiesel* hasil ekstraksi dengan DES 2 mempunyai hasil purifikasi yang paling baik dibandingkan dengan *biodiesel* hasil ekstraksi dengan DES lainnya. Pada *Biodiesel* yang dipurifikasi menggunakan DES 2, memiliki kadar FAME yang tinggi dibandingkan *biodiesel* hasil purifikasi menggunakan DES lainnya, begitu pula dengan kadar FFA dan Oryzanol. Hal ini menunjukkan penggunaan DES 2 pada rasio molar *choline chloride* dan *ethylene glycol* 1:2 adalah rasio molar terbaik pada pembentukan DES. Semakin banyak penambahan *ethylene glycol* sebagai HBD menunjukkan semakin buruk peran DES sebagai pelarut senyawa *impurities* pada *crude biodiesel*.

BAB V

KESIMPULAN

V.1 Kesimpulan

Pada proses purifikasi biodiesel menggunakan DES dari *choline chloride* sebagai *bond donor acceptor* dan etilen glikol sebagai *hydrogen bond donor* dengan berbagai molar rasio. Didapatkan hasil terbaik untuk memisahkan unreacted oil pada **rasio molar *choline chloride* 1:2 *ethylene glycol***. Setelah diadakan uji analisa pada %FAME biodiesel yang telah dipurifikasi, hasil menunjukkan bahwa dengan rasio molar *choline chloride* 1:2 *ethylene glycol* didapatkan **FAME sebesar 81,04%**, dimana FAME pada crude biodiesel hanya 53,95%. Hal ini diperkuat dengan dilakukan uji analisa kandungan FFA dan oryzanol yang memiliki gugus hidroksil, didapatkan DES dengan perbandingan rasio molar *choline chloride* 1:2 *ethylene glycol* sebagai pelarut terbaik pada proses purifikasi yaitu ***removal efficiency* FFA sebesar 36,72%±0,2 dan *removal efficiency* oryzanol sebesar 29,51% ± 0,46**.

V.2 Saran

Pada proses produksi *crude biodiesel*, CBD yang telah didapat langsung disimpan pada temperatur rendah agar mencegah terjadinya reaksi hidrolisis pada udara apabila disimpan pada temperatur ruangan. Selain itu cara lainnya adalah dengan *blanked* produk CBD menggunakan N₂ untuk mencegah udara masuk kedalam botol biodiesel. Hal tersebut dilakukan untuk menghindari peningkatan kadar FFA pada biodiesel yang dapat mengakibatkan sulitnya mendapatkan %FAME sesuai dengan standard SNI.

DAFTAR PUSTAKA

- Abbot, A. P, Capper G, Davies DL, Rasheed RK dan Tambyrajah V, (2003), “*Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures*”, *Chem Commun (Camb)*, Vol. 1, hal. 70-71.
- Abbot, A. P, Boothby D, Capper G, Davies DL, Rasheed RK, (2004), “*Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids*”, *J Am Chem Soc*, Vol. 126, hal. 9142-9147.
- Abbot, A. P, Paul M. Cullis, Manda J. Gibson, Robert C. Harris dan Emma Raven, (2007), “*Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid*”, *Green Chemistry*, Vol. 9, hal. 868-872.
- Abbot, A. P, Robert C. Harris, Karl S. Ryder, Carmine D’Agostino, Lynn F. Gladden dan Mick D. Mantle. (2011), “*Glycerol eutectics as sustainable solvent systems*”, *Green Chemistry*, Vol. 13, hal. 82-90.
- Amrullah, K. I, (2002), “Nutrisi ayam broiler”, Lembaga Satu Gunung Budi, Bogor.
- Atadashi, M., Aroua, M.K., Aziz, Abdul. (2011). “*Biodiesel separation and purification: A review*”. *Renewable Energy* Volume 36, Issue 2, Pages 437-443
- Atadashi M. (2015). “*A review Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies*. Adamawa State University.” *Alexandria Engineering Journal*. Volume 54, Issue 4, pages 1265-1272
- Basaiahghari Anusha, Panda Somenath, Gardas Ramesh L. (2017) “*Acoustic, volumetric, transport, optical, and rheological properties of benzyltripropylammonium based deep eutectic solvent*”. *Fluid Phase Equilibria* 1-9
- Berrios M. dan R.L Skelton (2008). “*Comparison of purification methods for biodiesel. Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering.*” *Chemical Engineering Journal* volume 144, Issue 3.
- Boulifi, N. E, A. Bouaid, M. Martinez dan J. Aracil (2013). “*Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil*”. *Renewable Energy*, Vol. 53, 141–147
- De Deckere, E.A.M dan Korver, O, (1996), “*Minor constituent of rice bran oil as functional foods*”, *Nut. Rev*, Vol. 54, hal. S120-S126.
- Farzana Hanee (2016). “*Selection Of Ionic Liquids And Deep Eutectic Solvents Via Quantum Chemical Methods And Liquid-Liquid Equilibria Involved In The Extractive Denitrogenation Of Diesel.*” *Faculty Of Engineering, University Of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia*.
- Fischer Veronica dan Kunz Werner (2015). “*Properties of Sugar-Based Low-Melting Mixture*”. *Journal Molecular Physics* volume 112 Issue 9-10

- Hjortas J and Sorum H. (1971). "A re-investigation of the crystal structure of choline chloride". *Acta Cryst.* B27, 1320-1323
- Hou Yawei, Gu Yingying, Zhang Sumei, Yang Fan, Ding Hanming, Shan Yongkui. (2008). "Novel Binary Eutectic Mixture Based on Imidazole". *Journal of Molecular liquid* Volume 143, Issues 2-3 pages 154-159.
- Jhong Huei-Ru, David Shan-Hill Wong, Chi-Chao Wan, Yung-Yun Wang, Tzu-Chien Wei (2009). "A Novel Deep Eutectic Solvent-Based Ionic Liquid Used As Electrolyte For Dye-Sensitized Solar Cells". *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 209–211
- Ju Yi-Hsu dan Vali Shaik Ramjan. (2005). "Rice Bran Oil As A Potential Resource For Biodiesel: A Review" *Journal Of Scientific & Industrial Research* Vol. 64 Pp 866-882
- Kasim N.S, T.H. Tsai, S. Gunawan, Y.H. Ju, (2011). "Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol". *Bioresour. Technol.* 100 (2010) 2007–2011.
- Lai, C.C., Zullaikah, S., Vali, S.R dan Ju, Y.H., (2005), "Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 80, hal. 331–337.
- Maa, F. dan Hanna, M.A.; (1999). "Biodiesel production: A review. *Bioresour.*" *Technol.* Volume 70, Issue 1, October 1999, Pages 1-15
- Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F. (2007) "Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids" Short communication. *Fuel* 86 (2007) 906–910
- Mc.Cabe, W.L., Smith, J.C., and Harriot, P., (1985) "Unit Operations of Chemical Engineering", 4 ed. , Mc.Graw Hill Book Company, Inc., New York
- Mjalli F. S, Hashim M. A, Hayyan Maan, Al-Nashef Inas M. (2011). "Application Of Low Cost Ionic Liquids For The Separation Of Glycerine From Palm Oil-Based Biodiesel." King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.
- Mudge, S. M dan Pereira, G. (1999). "Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary result." *Spill Sci. Technol. Bull.* 5 (5-6), 353-355
- Nasir S, Fitriyanti, Fitriyanti F, Kamila H. (2009). "Ekstraksi Dedak Padi Menjadi Minyak Mentah Dedak Padi (Crude Rice Bran Oil) Dengan Menggunakan Pelarut N-Hexane Dan Ethanol". *Jurnal Rekayasa Sriwijaya* 2009:18(1):37-44
- Niawanti Helda, Zullaikah Siti dan Rachimoellah M. (2017). "Purification of Biodiesel by Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvent". *AIP Conference Proceedings* Volume 1840, Issue 1
- Nkuku Chiemela A. dan LeSuer Robert J. (2007), "Electrochemistry in Deep Eutectic Solvents", Department of Chemistry and Physics, Chicago State University, Chicago, Illinois 60628.
- Pourali Omid, Asghari Feridoun Salak, Hosida Hiroyuki. (2009). "Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials". *Food Chemistry* 115 1–7

- Rachmaniah Orchidea. (2005) “*Studi Transesterifikasi Berkatalis Asam Triglyceride Dan Fatty Acid Dari Minyak Mentah Dedak Padi Menjadi Biodiesel*” Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Rakesh, Astagi Harish Chandra. (2016). *Effect of Injection Pressure and Compression Ratio on Engine Characteristics of CI Engine using Biodiesel (Rice Bran Oil)*. International Journal For Scientific Research & Development Page 33-34
- Rukunudin I.H, White P.J, Bern C.J, Bailey T.B, (1998) “*A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes*”. Journal of the American Oil Chemists' Society Volume 75, Issue 5, pp 563–568
- Setiyo Gunawan, Syahrizal Maulana,Tri Widjaja (2011) Rice bran, a potential source of biodiesel production in Indonesia Industrial Crops and Products Volume 33, Issue 3, May 2011, Pages 624-628
- Shahbaz, K., F.S Mjalli, M.A Hashim, dan I. M. Al Nashef. (2011). “*Using Deep Eutectic Solvents Based on Methyl Triphenyl Phosphonium Bromide for the Removal of Glycerol from Palm-Oil-Based Biodiesel.*” Separation and Purification Technology 81 (2011) 216–222.
- Shahbaz, K., Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M., (2012). “*Prediction of deep eutectic solvents surface tensions*”. Thermochimica Acta, Volume 515, Issues 1-2, pages 67-72.
- Smith Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder (2014). *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications: Chem. Rev.*, 2014, 114 (21), pp 11060–11082
- Stojković, Ivan J., Olivera S. Stamenković, Dragan S. Povrenović, Vlada B. Veljković (2014). “*Purification Technologies For Crude Biodiesel Obtained By Alkali-Catalyzed Transesterification.*” Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 238–254
- Tang Baokun dan Row Kyung Ho. (2013). “*Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences*” Monatsh Chem (2013) 144:1427–1454
- Van Hoed Vera, Verhé Roland, Verleyen Tom, Ugent And Greyt Wim De (2006). “*Influence Of Refining Of Vegetable Oils On Minor Components*”. Journal of Oil Palm Research (Special Issue) P167-179
- Van Gerpen Jon. (2005). “*Biodiesel Processing and Production*”. Fuel Processing Technology Volume 86, Issue 10 page 1097-1107
- Wagle Durgesh Vinod, Deakynne Carol A, and Baker Gary A. (2016). “*Quantum Chemical Insight into the Interactions and Thermodynamics Present in Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents*”. The Journal of Physical Chemistry
- Wasserscheid P and T. Welton. (2008) “*Ionic Liquids In Synthesis*”. Wiley Online Library
- Yadav Anita and Siddharth Pandey (2014). “*Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K*”. Journal of Chemical and Engineering Data Vol 59, Issue 7. Pages 2221-2229.

Zhang Heng, Baokun Tang dan Kyung Ho Row. (2014). *Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples*. Journal of Separation Science Volume 38, Issue 6, Pages 1053-1064.

Zhang Qinghua, Karine De Oliveira Vigier, Sébastien Royer and François Jérôme. (2012). *“Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties And Applications”*. Chemical Society Review 012,**41**, 7108-7146

Zullaikah, S. Lai, C.C. Vali, S.R dan Ju, Y.H., (2005), *“A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil”*, Bioresource Technology, 96, hal.1889-1896

Zullaikah, S, Saputra Irfan, Prihandini Ghuzrina, and Rachimoellah M. (2014). *“Subcritical Water Extraction of Phenolic Compounds from Moringa Oleifera Leaf”*. Journal of Proceeding Series, Vol. 1, 2014 (eISSN: 2354-6026)

Zullaikah, S., Rahkadima.Yulia Tri (2015), *In-situ biodiesel and sugar production from rice bran under subcritical condition*. AIP Conference Proceedings, Volume 1699, Issue 1.

<http://www.sisni.bsn.go.id/diakses> tanggal 29 January 2017

APPENDIKS A PERHITUNGAN DATA

A.1 Menghitung kadar minyak dedak padi

Massa Dedak padi : 50,0081 gr

Diekstraksi soxhlet selama 3 jam dengan pelarut N-Hexane 300 ml

Diperoleh minyak dedak padi sebesar 7,2111 gr

maka kadar minyak dedak padi dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\text{kadar minyak} = \frac{\text{massa minyak dedak padi}}{\text{massa dedak padi}} \times 100\%$$

$$\text{kadar minyak} = \frac{7,2111}{50,0081} \times 100\%$$

$$\text{kadar minyak} = 14,42 \%$$

Tabel A.1 Kadar Minyak Dedak Padi

	Massa dedak padi (gr)	Massa RBO (gr)	Kadar minyak (%)
RUN 1	50,0081	7,2111	14,42
RUN 2	50,0129	6,8819	13,76

A.2 Menghitung % Yield Crude Biodiesel

$$\text{Yield} = \frac{\text{Berat Crude Biodiesel (gr)}}{\text{Berat dedak padi}} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = \frac{10,32}{2,1002} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = 20,35 \%$$

Tabel A.2 Yield Crude Biodiesel

	Massa dedak	Massa Crude Biodiesel (gr)	Yield (%)
RUN 1	10,32	2,1002	20,35
RUN 2	10,18	2,3675	23,26
RUN 3	10,16	1,8992	18,69

A.3 Menghitung Oil Recovery

Menghitung Oil recovery menunjukan *value* produksi biodiesel menggunakan metode

Subkritis terhadap produksi minyak dedak padi menggunakan metode soxhlet

$$\% \text{Oil Recovery} = \frac{\text{Crude Biodiesel (subkritis)}}{\text{RBO (soxhlet)}} \times 100\%$$

$$\% \text{Oil Recovery} = \frac{20,35}{14,42} \times 100\%$$

$$\% \text{Oil Recovery} = 141,123 \%$$

A.4 Menghitung % FFA

Analisa Asam Lemak Bebas/ FFA dengan metode titrasi ditentukan berdasarkan jurnal I.H Rukunudin JAOCS, vol 75, no 5 (1998) "A Modified Method For Determining Free Fatty Acids from Small Soybean Oil Sample Sizes". Dalam analisa, berat sampel dan konsentrasi reagen ditentukan berdasarkan tabel A.1.

Tabel A.3 Berat Sampel Dan Konsentrasi Reagen Untuk Menghitung %FFA

FFA range (%)	Berat minyak (g)	Volume etil alkohol (mL)	Normalitas NaOH (N)
0,01-0,2	5,64	5	0,013
0,2-1	2,82	5	0,013
1-30	0,7	7,5	0,031
30-50	0,7	10	0,13
50-100	0,35	10	0,125

Diperkirakan kandungan asam lemak bebas yang terdapat dalam sampel sebesar 30-50 (%), sehingga berat sampel yang digunakan adalah 0.7 gr, volume ethanol 10 ml dan konsentrasi NaOH adalah 0.13 N.

$$\% \text{FFA} = \frac{\text{volume alkali (mL)} \times \text{normalitas alkali} \times 28.2}{\text{berat sampel (g)}}$$

Tabel A.4 Data Kandungan FFA Dalam Minyak

Pelarut	massa minyak	Normalitas alkali	Indikator PP	volume NaOH	% FFA	rata - rata
Methanol	0.7121	0.13	3 tetes	9.2 ml	48.18	48.31
	0.7109	0.13	3 tetes	9.3 ml	48.44	
N-Hexane	0.7086	0.13	3 tetes	8.9 ml	46.61	46.22
	0.7123	0.13	3 tetes	8.6 ml	45.83	

A.5 Menghitung Berat Molekul Campuran Crude Biodiesel

Dilakukan analisa menggunakan alat GC-Ms untuk memeriksa kandungan crude biodiesel Didapatkan data hasil sebagai berikut :

Tabel A.5 Hasil Analisa kandungan crude biodiesel menggunakan GC-Ms

No	Senyawa	% mol
1	Methyl Palmitat	19.417
2	Methyl Linoleat	32.361
3	Methyl Oleat	46.113
4	Methyl Stearat	1.638
5	Methyl Miristat	0.471

iM masing-masing senyawa $\frac{\% \text{ mol}}{100} \times \text{BM senyawa}$

- a. Methyl Palmitat $\frac{19.417}{100} \times 270.475 \text{ gr/grmol} = 52.5146 \text{ gr/grmol}$
- b. Methyl Linoleat $\frac{32.361}{100} \times 294.497 \text{ gr/grmol} = 95.2963 \text{ gr/grmol}$

c. Methyl Oleat $\frac{46.113}{100} \times 296.495 \text{ gr/grmol} = 136.723 \text{ gr/grmol}$

d. Methyl Stearat $\frac{1.638}{100} \times 298.511 \text{ gr/grmol} = 4.8896 \text{ gr/grmol}$

e. Methyl Miristat $\frac{0.471}{100} \times 242 \text{ gr/grmol} = 1.1398 \text{ gr/grmol}$

Berat molekul campuran crude biodiesel = 290.563

Bm Choline Chloride 139.623

Bm Ethylene Glycol 62.07

Bm campuran (mol ChCl x BM ChCl) + (mol EG x BM EG)

= (1/3 x 139.623) + (2/3 x 62.07)

= 93.0912 gr/grmol

Perhitungan yang sama dilakukan untuk DES dengan variabel lainnya

Tabel A.6 Data Perhitungan Berat Molekul DES Masing-Masing Variabel

Senyawa	M (gr/grmol)	Variabel 1 1 : 1.5	Variabel 2 1 : 2	Variabel 3 1 : 2.5	Variabel 4 1 : 3	Variabel 5 1 : 4	Variabel 6 1 : 5
ChCl	139.623	0.4	0.33	0.29	0.25	0.2	0.17
EG	62.07	0.6	0.67	0.71	0.75	0.8	0.83
		BM Campuran (gr/grmol)					
		Variabel 1	Variabel 2	Variabel 3	Variabel 4	Variabel 5	Variabel 6
DES	-	93.0912	87.6625	84.5604	81.4583	77.5806	74.9955

A.6 Menghitung Kebutuhan DES Masing-Masing Variabel

Perhitungan kebutuhan DES variabel 1 (molar rasio 1 : 1.5)

Massa crude biodiesel 1 gr

Mol biodiesel $\frac{\text{massa biodiesel}}{\text{bm biodiesel}} = \frac{1 \text{ gr}}{290.563} = 0.0034 \text{ mol}$

Massa DES = mol DES x BM DES

= (0.0034 x 8) x 93.0912

= 2.56305588 gr

Tabel A.7 Data Kebutuhan DES Masing-Masing Variabel

Crude Biodiesel			molar ratio Biodiesel :	Variabel (DES)	Perhitungan		
mas	BM (gr/grmol)	mol (grmol)	DES		mol (grmol)	BM (gr/grmol)	massa (gr)
1	290.56	0.00344	1:8	1	0.0275	93.0912	2.5631
			1:8	2	0.0275	87.6625	2.4136
			1:8	3	0.0275	84.5604	2.3282
			1:8	4	0.0275	81.4583	2.2428
			1:8	5	0.0275	77.5806	2.1360
			1:8	6	0.0275	74.9955	2.0648

A.7 Densitas DES

Menghitung densitas DES *Choline Chloride-Ethylene Glycol* (Molar Rasio 1:2)
Dimana :

Berat pikno kosong = 15,8611 gram

Berat pikno + DES = 27,0761 gram

Volume pikno = 10 ml

$$\begin{aligned}\rho (\text{Densitas}) &= \frac{\text{Berat DES (gram)}}{\text{volume (ml)}} \\ &= \frac{(\text{berat pikno + DES}) - (\text{berat pikno kosong})}{\text{volume}} \\ &= \frac{27,0761 \text{ gram} - 15,8611 \text{ gr}}{10 \text{ ml}} \\ &= 1,1215 \text{ gr/ml}\end{aligned}$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk DES lainnya.

Tabel A.8 Data hasil analisa densitas masing-masing DES

variabel	berat pikno an DES (gr)	berat pikno kosong (gr)	densitas (gr/ml)		standar deviasi
			Percobaan 1	Percobaan 2	
DES 1	-	-	-	-	-
DES 2	27.0761	15.8611	1.1215	1.1214	0,007%
DES 3	27.0931	15.8611	1.1232	1.1242	0,071%
DES 4	27.1251	15.8611	1.1264	1.126	0,03%
DES 5	27.1338	15.8611	1.1273	1.1267	0,039%
DES 6	27.136	15.8611	1.1275	1.127	0,033%

Menghitung viskositas DES *Choline Chloride-Ethylene Glycol* (Molar Rasio 1:2)

t₁ DES = 116.23 s

t₂ DES = 117.26 s

Pembandingan yang digunakan : Air, T = 30°C

t₁ Air = 2.88 s

Data viskositas dan densitas air pada T = 30°C didapatkan dari Geankoplis:

ρ Air = 0.99568 g/cm³ = 995.68 kg/m³

η Air = 0.8007 cp = 800.7 kg/m.s

Dari hasil analisa densitas, didapatkan nilai densitas DES sebesar:

ρ des rata-rata = 1.12145 g/cm³ = 1121.45 kg/m³

Percobaan dilakukan sebanyak dua kali pengulangan, maka perhitungan sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\text{a.} \quad \eta_1 \text{ des} &= \frac{\eta_1 \text{ air} \times \rho \text{ des rata-rata} \times t_1 \text{ des}}{\rho \text{ air} \times t_1 \text{ air}} \\ \eta_1 \text{ des} &= \frac{0.8007 \times 1.12145 \times 116.23}{0.99568 \times 2.88} \\ \eta_1 \text{ des} &= \frac{104.368149}{2.8675584} \\ \eta_1 \text{ des} &= 36.3961721 \text{ cp}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b. } \eta_2 \text{ des} &= \frac{\eta \text{ air} \times \rho \text{ des rata-rata} \times t_2 \text{ des}}{\rho \text{ air} \times t \text{ air}} \\
 \eta_2 \text{ des} &= \frac{0.8007 \times 1.12145 \times 117.26}{0.99568 \times 2.88} \\
 \eta_2 \text{ des} &= \frac{105.293032}{2.8675584} \\
 \eta_2 \text{ des} &= 36.7187055 \text{ cp} \\
 \text{Viskositas rata-rata} &= 36.5574388 \text{ cp} \\
 \text{Standar Deviasi} &= 0.22806556 = 22\% \\
 \text{Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk DES lainnya.}
 \end{aligned}$$

A.9 Analisa Kandungan Oryzanol

Kandungan oryzanol dihitung dengan kurva kalibrasi yang diperoleh dari larutan standar oryzanol.

a. Perhitungan kadar sampel oryzanol standard (10 ppm)

$$\begin{aligned}
 \text{volume n-hexane} &= 50 \text{ mL} \\
 \text{Densitas n-hexane} &= 0.6458 \text{ gr/mL} \\
 \text{konsentrasi larutan} &= 10 \text{ ppm} \\
 \text{Massa n-hexane} &= \text{Volume n-hexane} \times \text{Densitas n-hexane} \\
 &= 50 \text{ mL} \times 0.6458 \text{ gr/mL} \\
 &= 32.29 \text{ gr} \\
 \text{Massa oryzanol} &= \frac{\text{konsentrasi oryzanol} \times \text{massa hexane}}{\text{konsentrasi hexan}} \\
 \text{Massa oryzanol} &= \frac{10 \times 32.29}{10^6 - 10} \\
 &= 0.0003229 \text{ gr} \\
 &= 0.3229 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Tabel A.9 Data Pengenceran Larutan Oryzanol Standard

Massa	Volume	Massa	konsentrasi
Oryzanol (mg)	n-hexane (L)	n-hexane (gr)	Oryzanol (ppm)
0.3229	0.05	32.29	10
0.6458	0.05	32.29	20
0.9687	0.05	32.29	30
1.2917	0.05	32.29	40
1.6146	0.05	32.29	50
1.9375	0.05	32.29	60
2.2605	0.05	32.29	70
2.5834	0.05	32.29	80
2.9064	0.05	32.29	90
3.2293	0.05	32.29	100

Pengukuran absorbansi untuk setiap konsentrasi oryzanol standard dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis, sehingga diperoleh data pada tabel A.10 sebagai berikut :

Tabel A.10 Data Hasil Pengukuran Absorbansi Larutan Oryzanol Standard

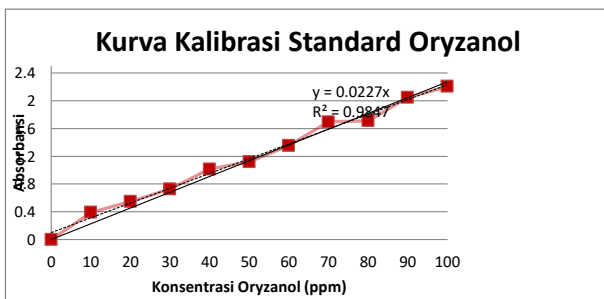
konsentrasi Oryzanol (ppm)	absorbansi
0	0
10	0.392
20	0.551
30	0.727
40	1.017
50	1.12
60	1.357
70	1.697
80	1.712
90	2.048
100	2.208

Dari tabel diatas selanjutnya dibuat grafik (gambar A.1) antara konsentrasi dan absorbansi sehingga diperoleh persamaan untuk menghitung konsentrasi sampel, sebagai berikut :

$$y = 0.0227 x$$

dengan : $y = \text{absorbansi}$

$x = \text{konsentrasi (mg oryzanol/L)}$



b. Analisa dengan spektrofotometer UV-Vis untuk sampel pada $\lambda = 311 \text{ nm}$

Dengan menggunakan UV-Vis spectrophotometer pada panjang gelombang 311 nm diperoleh persamaan dari kurva standar maka konsentrasi oryzanol dalam minyak dapat dihitung. Dengan menggunakan rumus $y = 0.0227$, dengan y

c. Perhitungan untuk sampel biodiesel 1 (absorbansi = 0.543)

$$x = y/0.0227$$

$$x = 0.543/0.0227$$

$$x = 23.9207$$

Massa sampel = 21.9 mg
volume pelarut 50 ml

$$\begin{aligned}
 \text{Massa pelarut} &= \text{Volume pelarut} \times \text{Densitas pelarut} \\
 &= 50 \text{ mL} \times 0.6458 \text{ gr/mL} \\
 &= 32.29 \text{ gr} \\
 &= 32290 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

$$\text{Massa Oryzanol (mg)} = \frac{\text{konsentrasi} \times \text{massa total}}{1000000}$$

$$\text{Massa Oryzanol (mg)} = \frac{23.9207 \times (21.9 + 32290)}{1000000}$$

$$\text{Massa Oryzanol} = 0.92218163 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Massa oryzanol pada sampel} &= \frac{20}{\text{Massa sampel}} \times \text{massa oryzanol} \\
 &= \frac{20}{21.9} \times 0.772923 \\
 &= 0.8422 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \% \text{ oryzanol} &= \frac{\text{massa oryzanol pada sampel 20 mg}}{20 \text{ mg}} \times 100\% \\
 &= \frac{0.8422}{20} \times 100 \\
 &= 4.210875 \%
 \end{aligned}$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk sampel lainnya

Tabel A.11 Data Hasil Analisispektro UV-Vis Run 1

sample	massa sampel (mg)	Absorbansi	konsentrasi (x)	massa oryzanol	massa pada 20 mg	% oryzanol
BIODIESEL 1	30.2	0.652	28.7225	0.9226	0.6110	3.0550
BIODIESEL 2	23.4	0.537	23.6564	0.7972	0.6813	3.4066
BIODIESEL 3	29.8	0.712	31.3656	0.9753	0.6546	3.2727
BIODIESEL 4	26.7	0.673	29.6476	0.9040	0.6772	3.3858
BIODIESEL 5	24.3	0.616	27.1366	0.8499	0.6995	3.4973
CRUDE BIODIESEL	21	0.684	30.1322	0.9167	0.8730	4.3651

Tabel A.12 Data Hasil Analisispektro UV-Vis Run 2

sample	massa sampel (mg)	Absorbansi	konsentrasi (x)	massa oryzanol	massa pada 20 mg	% oryzanol
BIODIESEL 1	21.8	0.478	21.0573	0.7089	0.618995	3.0950
BIODIESEL 2	23.2	0.529	23.3040	0.7858	0.644251	3.2213
BIODIESEL 3	20.6	0.496	21.8502	0.7160	0.679903	3.3995
BIODIESEL 4	21.8	0.548	24.1410	0.7459	0.710408	3.5520
BIODIESEL 5	20.9	0.534	23.5242	0.7544	0.72191	3.6095

Tabel A.13 Data Hasil Analisispektro UV-Vis Run 3

sample	massa sampel (mg)	Absorbansi	konsentrasi (x)	massa oryzanol	massa pada 20 mg	% oryzanol
BIODIESEL 1	20.6	0.531	23.3921	0.6345	0.6161	3.0803
BIODIESEL 2	20.7	0.502	22.1145	0.6929	0.6694	3.3472
BIODIESEL 3	21.4	0.512	22.5551	0.7279	0.6803	3.4013
BIODIESEL 4	26.5	0.489	21.5419	0.7559	0.5705	3.6165
BIODIESEL 5	21.5	0.564	24.8458	0.7640	0.7107	3.5537

setelah didapatkan % massa oryzanol tiap sample maka dapat mencari % yield Oryzanol dengan rumus :

$$\text{konsentrasi oryzanol} = \frac{\text{massa oryzanol biodiesel}}{\text{massa sample}} \times 100\%$$

$$\text{yield oryzanol} = \frac{0.6110}{20.0000} \times 100$$

$$\text{yield oryzanol} = 3.05503539 \%$$

perhitungan ini dilakukan pada sample lainnya

massa oryzanol pada CBD sample (2 0.8730138

Tabel A.14 yield Oryzanol data RUN 1

Sample	massa pada 20 mg	% oryzanol	massa Oryzanol terekstrak	% Oryzanol (mass)
Biodiesel 1	0.611007	3.055	0.26200673	3.055035
Biodiesel 2	0.681332	3.4066	0.19168152	3.242412
Biodiesel 3	0.654556	3.2727	0.21845735	3.382671
Biodiesel 4	0.677164	3.3858	0.1958502	3.567106
Biodiesel 5	0.699467	3.4973	0.17354726	3.585205

Tabel A.15 yield Oryzanol data RUN 2

Sample	massa pada 20 mg	% oryzanol	massa Oryzanol terekstrak	% Oryzanol (mass)
Biodiesel 1	0.618995	3.2516	0.25401881	3.094975
Biodiesel 2	0.644251	3.3869	0.22876232	3.221257
Biodiesel 3	0.679903	3.4755	0.19311067	3.399516
Biodiesel 4	0.710408	3.4214	0.16260604	3.552039
Biodiesel 5	0.72191	3.6095	0.15110427	3.609548

Tabel A.16 yield Oryzanol data RUN 3

Sample	massa pada 20 mg	% oryzanol	massa Oryzanol terekstrak	% Oryzanol (mass)
Biodiesel 1	0.616066	3.0803	0.25694825	3.080328
Biodiesel 2	0.669442	3.3472	0.20357221	3.251412
Biodiesel 3	0.680263	3.4013	0.19275085	3.401315
Biodiesel 4	0.570464	3.6165	0.30254958	3.616579
Biodiesel 5	0.710739	3.5537	0.16227474	3.624227

A.10 Data Analisa yield %FAME Biodiesel

%FAME didapat dari analisa GC-MS dan diadapat data sebagai berikut :

sample	valuae (%)
CBD	53.95613
Biodiesel 1	81.04843
Biodiesel 2	80.25032
Biodiesel 3	79.64123
Biodiesel 4	77.66807
Biodiesel 5	77.71753

dengan rumus perhitungan sebagai berikut :

$$\% \text{ FAME recovery} = \frac{\text{massa biodiesel (g)} \times \% \text{ FAME}}{\text{massa crude biodiesel (gr)} \times \% \text{ FAME crude}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ recovery} = \frac{0.906 \times 81.04}{1.0082} \times 100\%$$

$$\% \text{ recovery} = 72.25\%$$

dilakukan perhitungan yang sama pada data lainnya

Tabel A.17 Tabel yield FAME

RUN1

sample	massa biodiesel (gr)	massa biodiesel setelah purifikasi	biodiesel terekstrak	% FAME	% recovery
Biodiesel 1	1.00820	0.60	0.40	81.05	89.90
Biodiesel 2	1.01600	0.60	0.42	80.25	88.25
Biodiesel 3	1.00400	0.53	0.47	79.64	78.21
Biodiesel 4	1.00070	0.54	0.46	77.67	77.43
Biodiesel 5	1.00960	0.54	0.47	77.72	77.59

RUN II

sample	massa biodiesel (gr)	massa biodiesel setelah purifikasi	biodiesel terekstrak	% FAME	% recovery
Biodiesel 1	1.01	0.61	0.40	81.05	90.72
Biodiesel 2	1.02	0.60	0.42	80.25	88.41
Biodiesel 3	1.00	0.54	0.46	79.64	79.23
Biodiesel 4	1.03	0.55	0.48	77.67	78.13
Biodiesel 5	1.00	0.54	0.46	77.72	77.59

RUN III

sample	massa biodiesel (gr)	massa biodiesel setelah purifikasi	biodiesel t	% FAME	% recovery
Biodiesel 1	1.02	0.61	0.41	81.05	90.63
Biodiesel 2	1.01	0.59	0.41	80.25	87.23
Biodiesel 3	1.01	0.53	0.47	79.64	78.21
Biodiesel 4	1.01	0.54	0.47	77.67	77.66
Biodiesel 5	1.01	0.54	0.47	77.72	77.45

A.11 Removal Efficiency FFA

% removal efficiency : $\frac{\text{kandungan FFA awal} - \text{kandungan FFA setelah purifikasi}}{\text{kandungan FFA awal}} \times 100\%$

% removal efficiency : $\frac{4.365069 - 3.0550}{4.365069} \times 100\%$

% removal efficiency : 30.01 %

Perhitungan yang sama juga dilakukan untuk biodiesel dengan variabel lainnya

Sample	volume alkaly		%FFA		Rata rata	removal eff (%)
	RUN 1	RUN 2	RUN 1	RUN 2		
CBD	6.490952	6.42800944	8.25	8.17	8.21	
Biodiesel 1	4.099135	4.07553108	5.21	5.18	5.195	36.72
Biodiesel 2	4.704957	4.72856019	5.98	6.01	5.995	26.98
Biodiesel 3	4.885917	4.97246263	6.21	6.32	6.265	23.69
Biodiesel 4	5.318647	5.4209284	6.76	6.89	6.825	16.87
Biodiesel 5	5.515342	5.48387097	7.01	6.97	6.99	14.86

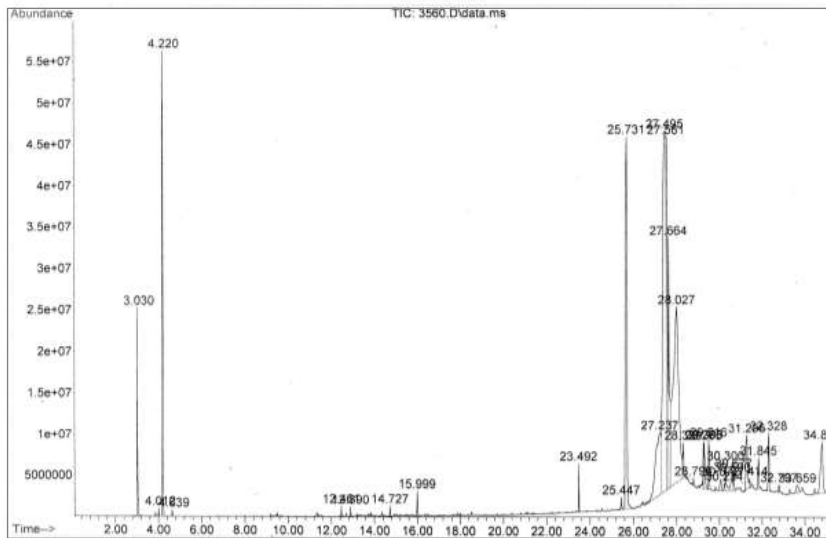
A.11 Removal Efficiency Oryzanol

removal efficiency oryzanol (RUN 1)	removal efficiency oryzanol (RUN 2)	removal efficiency oryzanol (RUN 3)	removsl efficiency (rata rata)
30.0118	29.0968	29.4323	29.5136
25.7191	26.2037	25.5129	25.8119
22.5059	22.1200	22.0788	22.2349
18.2807	18.6258	17.1473	18.0179
17.8660	17.3083	16.9721	17.3821

APPENDIKS B HASIL ANALISA

Berikut adalah hasil analisa menggunakan GC-MS dengan menggunakan *quality library* area peak, maka dapat dihitung total kandungan FAME pada tiap sample.

B.1 Hasil Analisa kandungan FAME dalam Crude Biodiesel



Agilent 19091S-105 : 3409,48779
HP-5MS

```
=====
=====
Data Path   : D:\Data\2017
Data File   : 3560.D
Acq on      : 8 July 2017  12:42
Operator    : Reza
Sample      : BB. Reza 6
Misc        : Lab ITS
ALS Vial    : 1 sample Multiplier: 1
```

Integration Parameters: autoint1.e

Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M
Title :

Signal : TIC: 3560.D\data.ms

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area
23.4946		74369396
25.4433		35007018
25.7337		2.322E+09
27.499		4.652E+09
27.5602		1.753E+09
27.6671		1.024E+09
29.3025		143931018
—		—
29.5165		140006609
32.2448		127521572
Total :		10271169947

Sum of corrected area : 19036150787

=====
*** End of Report***

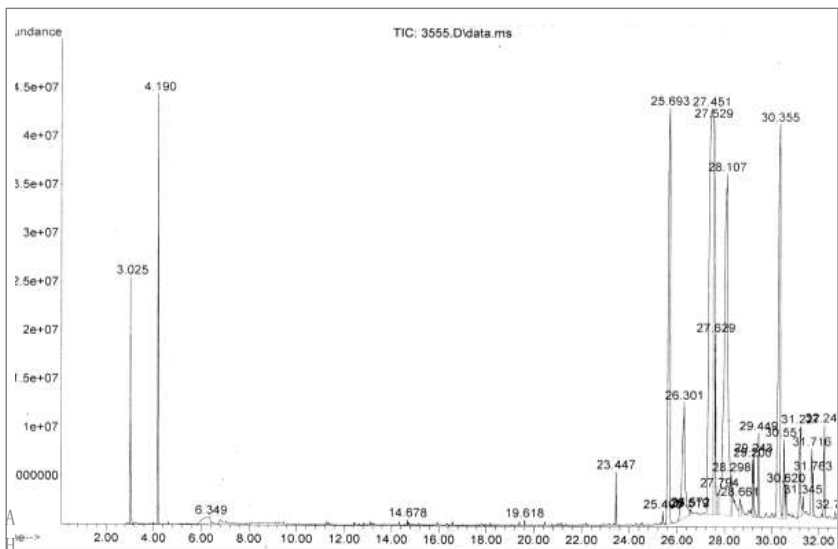
Total Area FAME = 10271169947

Total Area = 19036150787

$$\% FAME = \frac{Area FAME}{Total Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{10271169947}{19036150787} \times 100\% = 53,9561\%$$

B.2 Hasil Analisa kandungan FAME dalam Biodiesel + DES 2



Data Path : D:\Data\2017
Data File : 3555.D
Acq on : 8 July 2017 09:12
Operator : Reza
Sample : BB. Reza_1
Misc : Lab ITS
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M
Title :

Signal : TIC: 3555.D\data.ms

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area
23.4489		79678013
25.3976		27647940
25.6956		2.51E+09
26.2993		4.73E+09
27.4533		1.08E+09
27.5297		1.48E+09
27.629		3.89E+08
29.2415		1.4E+08
29.7488		1.68E+08
31.7633		90504288
Total :		10694701443
Sum of corrected area :		19717721677

=====

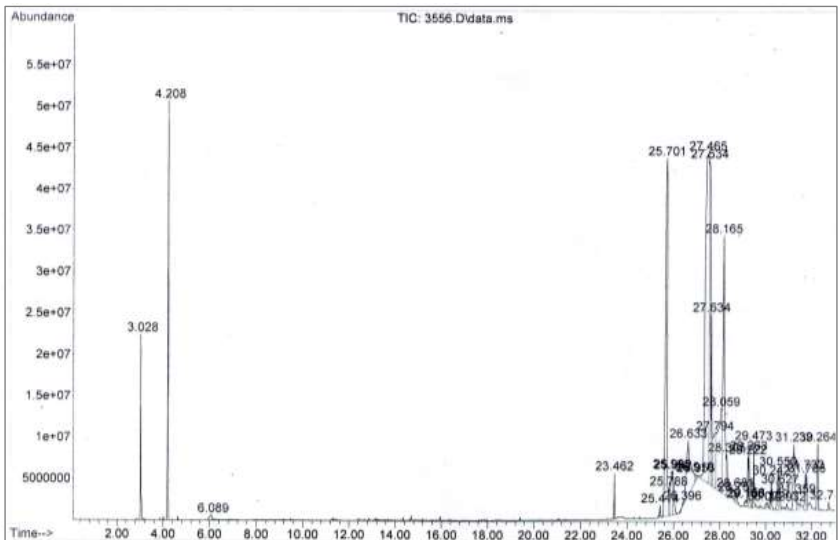
*** End of Report***

Total Area FAME = 10694701443
Total Area = 19717721677

$$\% FAME = \frac{Area\ FAME}{Total\ Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{10694701443}{19717721677} \times 100\% = 81,0484\%$$

B.3 Hasil Analisa kandungan FAME dalam Biodiesel + DES 3



Agilent 19091S-105 : 3409,48779

HP-5MS

=====
Data Path : D:\Data\2017
Data File : 3556.D
Acq on : 8 July 2017 09:52
Operator : Reza
Sample : BB. Reza_2
Misc : Lab ITS
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e

Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M

Title :

Signal : TIC: 3556.D\data.ms

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim	Type	Corr.
[min]		Area
23.464		74257334
25.4127		30975658
25.7031		2561090285
26.6354		837624584
27.5372		1583277813
27.4684		4242416255
27.6369		394638281
29.2643		171098022
29.4706		163558412
31.7861		109914397

Total : 10168851041

Sum of corrected area : 17520411674

*** End of Report***

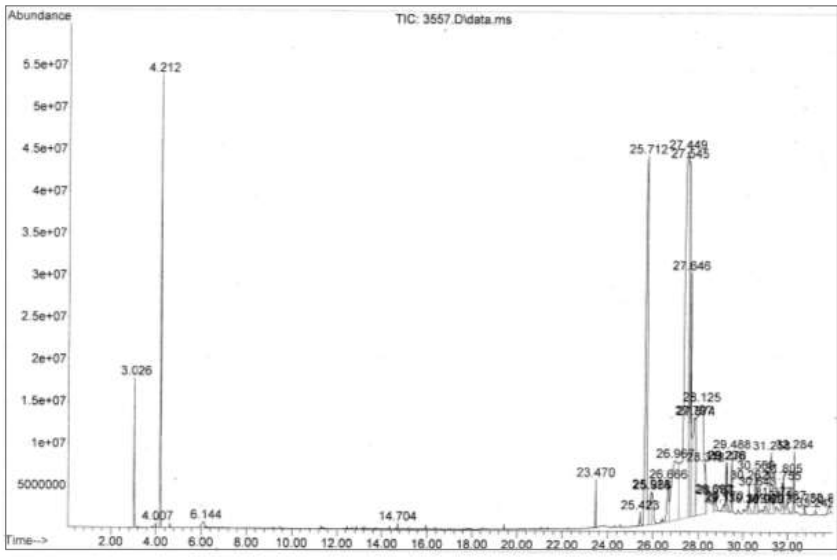
Total Area FAME = 10168851041

Total Area = 17520411674

$$\% FAME = \frac{Area FAME}{Total Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{10168851041}{17520411674} \times 100\% = 80,2803\%$$

B.4 Hasil Analisa kandungan FAME pada Biodiesel + DES 4



Agilent 19091S-105 : 3409,48779
HP-5MS

=====

Data Path : D:\Data\2017
Data File : 3557.D
Acq on : 8 July 2017 09:12
Operator : Reza
Sample : BB. Reza_3
Misc : Lab ITS
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autointl.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M
Title :

Signal : TIC: 3557.D\data.ms

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim	Type	Corr.
[min]		Area
23.4717		77723652
25.4204		43660196
25.7108		2.56E+09
26.666		2.78E+08
27.4455		5.57E+09
27.5449		1.77E+09
27.6442		6.13E+08
29.2796		1.47E+08
29.4859		1.6E+08
31.9849		94039044

Total : 11237997037

Sum of corrected area : 20843707664

*** End of Report***

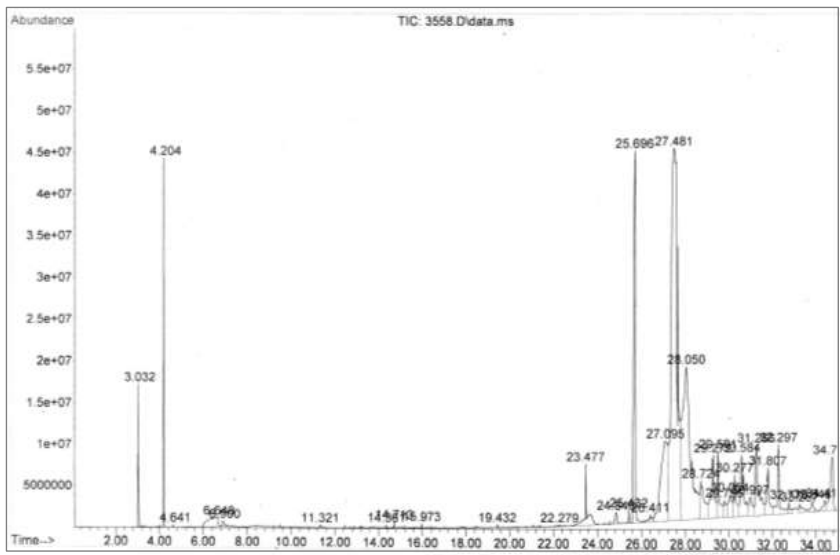
Total Area FAME = 11237997037

Total Area = 20843707664

$$\% FAME = \frac{Area FAME}{Total Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{11237997037}{20843707664} \times 100\% = 79,0402\%$$

B.5 Hasil Analisa kandungan FAME pada Biodiesel + DES 5



Agilent 19091S-I05 : 3409,48779

HP-5MS

=====

Data Path : D:\Data\2017
Data File : 3558.D
Acq on : 8 July 2017 11:14
Operator : Reza
Sample : BB. Reza_4
Misc : Lab ITS
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M
Title :

Signal : TIC: 3558.D\data.ms

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim	Type	Corr.
[min]		Area
23.4796		474274943
24.8475		105047062
25.4359		45355022
25.6957		2624641410
27.484		8909594000
—		—
29.5014		420295387
30.5866		715749354
30.9993		254852173
31.8093		436617053

Total : 13731574231
Sum of corrected area : 26776800250

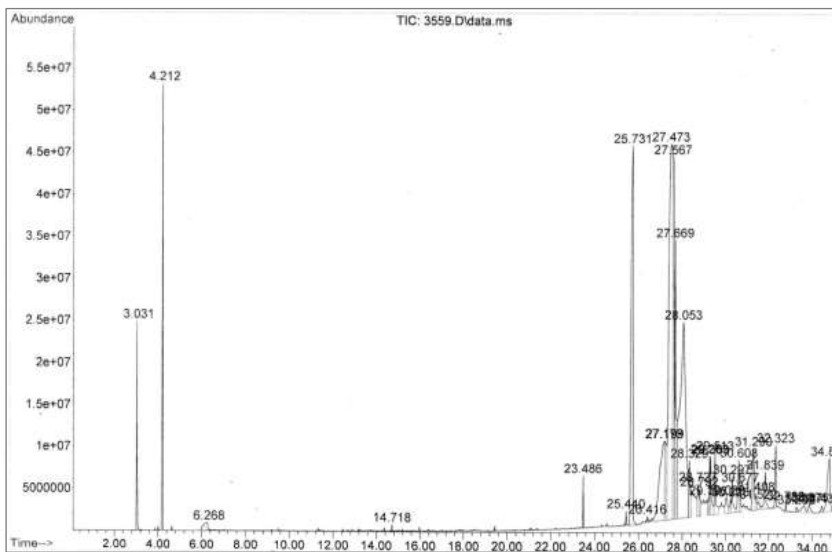
*** End of Report***

Total Area FAME = 13731574231
Total Area = 26776800250

$$\% FAME = \frac{Area\ FAME}{Total\ Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{13731574231}{26776800250} \times 100\% = 77,6681\%$$

B.6 Hasil Analisa kandungan FAME pada Biodiesel + DES 6



Agilent 19091S-105 : 3409,48779

HP-5MS

=====
Data Path : D:\Data\2017
Data File : 3559.D
Acq on : 8 July 2017 11:59
Operator : Reza
Sample : BB. Reza_5
Misc : Lab ITS
ALS Vial : 1 sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\Narkoba.M
Title :

Signal : TIC: 3559.D\data.ms

Fatty Acid Methyl Ester Profile Area

RetTim [min]	Type	Corr. Area
23.4872		83575275
25.4435		33650039
25.7339		2560292694
27.4763		5314925694
27.568		1809546694
27.6673		902042863
29.5091		293151947
30.0287		148624317
30.6095		276953556
31.8399		233314049

Total : 11230499255
Sum of corrected area : 22583751120

*** End of Report***

Total Area FAME = 11230499255
Total Area = 22583751120

$$\% FAME = \frac{Area FAME}{Total Area} \times 100\%$$

$$\% FAME = \frac{11230499255}{22583751120} \times 100\% = 77,6020\%$$

BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Raeza Praditya Heryantoro lahir di Cilacap, 28 Oktober 1993 merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal dimulai dari SDI Al-Azhar 16, Cilacap, SMPN 1 Cilacap, SMA N 3 Cilacap. Setelah menyelesaikan pendidikan SMA, penulis mengikuti ujian masuk D3 UNDIP dan diterima di Prodi D3 Teknik Kimia FT UNDIP dan lulus pada tahun 2014. Setelah itu, penulis melanjutkan studi S1 Teknik Kimia ITS melalui program Lintas Jalur pada tahun 2015. Pada jurusan Teknik Kimia penulis mengambil Bidang Studi Biomassa dan Konversi Energi. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra-desain pabrik dengan judul “Pra Desain Pabrik Gelatin dari Tulang Ikan Tuna” dan skripsi dengan judul “Purifikasi Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi Menggunakan Deep Eutectic Solvent : Pengaruh Rasio Molar Kolin Klorida Dan Etilen Glikol Terhadap Kemurnian Dan Yield Biodiesel” menjadikan penulis sebagai Sarjana Teknik.

BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Harmidia Qurotul Aini lahir di Sungai Pakning, 24 Mei 1993 merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal dimulai dari SDN 013 Sejangat, MTsN Bukit Batu, SMA N 1 Bukit Batu. Setelah menyelesaikan pendidikan SMA, penulis mengikuti ujian masuk D3 Teknik Kimia Universitas Riau dan diterima di Prodi D3 Teknik Kimia FT UR dan lulus pada tahun 2014. Setelah itu, penulis melanjutkan studi S1 Teknik Kimia ITS melalui program Lintas Jalur pada tahun 2015. Pada jurusan Teknik Kimia penulis mengambil Bidang Studi Biomassa dan Konversi Energi. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra-desain pabrik dengan judul “Pra Desain Pabrik Gelatin dari Tulang Ikan Tuna” dan skripsi dengan judul “Purifikasi Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi Menggunakan Deep Eutectic Solvent : Pengaruh Rasio Molar Kolin Klorida Dan Etilen Glikol Terhadap Kemurnian Dan Yield Biodiesel” menjadikan penulis sebagai Sarjana Teknik.